

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
Facultad de Ciencias
Departamento de Química

NUEVOS MÉTODOS PARA EL ESTUDIO
DINÁMICO DE COLISIONES ION-MOLECULA.
APLICACIÓN A LOS SISTEMAS
 $\text{H}_2\text{O} + \text{A}^{\text{q}+}$ y $\text{CO} + \text{C}^{2+}$

Memoria codirigida por
Prof. Luis Fernando Errea Ruiz
Prof. Ismanuel Rabadán

que para optar al grado de doctor
Electroquímica. Ciencia y tecnología

presenta:
Pablo Martínez Martínez

He llevado a cabo una labor, una grata labor dirigida al mundo y destinada a consolar nobles corazones: a aquellos a los que aprecio y al mundo sobre el que descansa el mío propio. No me refiero al mundo común, a ese mundo de los que, según he oído decir, no pueden soportar el dolor y únicamente ansían estar inmersos en la felicidad. ¡Que Dios se lo permita! Mi historia no está dirigida ni a su mundo ni a su forma de vivir; su vida y la mía son dos mundos aparte. Es a otro mundo al que me dirijo, al mundo que lleva en su corazón una carga de dulce amargura, que se deleita con ello y con el dolor de la nostalgia, que ama la vida y se entristece con la muerte, que ama la muerte y se entristece con la vida. Dejad que tenga mi mundo en ese mundo, que me condene o me salve con él.

Gottfried von Strassburg

Índice general

1. Introducción	4
2. Teoría de colisiones ion-molécula.	8
2.1. Planteamiento del problema: método cuántico.	8
2.1.1. Secciones eficaces	9
2.2. Aproximación semiclásica o iconal.	10
2.3. Método molecular (<i>close-coupling</i>)	13
2.3.1. Método del Factor de Traslación Común (FTC).	14
2.4. Colisiones ion-molécula	15
2.4.1. Aproximaciones Súbita y Frank-Condon	16
3. Metodología.	21
3.1. Nuevos métodos y técnicas para el estudio de los sistemas $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ y $\text{CO} + \text{C}^{2+}$	21
3.1.1. Promedio sobre orientaciones de colisión	22
3.2. Cálculos preliminares.	27
3.2.1. Bases de gaussianas: Gaussian Type Orbitals (GTOs).	28
3.3. Cálculos <i>ab initio</i>	29
3.3.1. Método del campo autoconsistente (SCF) de Hartree-Fock	29
3.3.2. Cálculo de energías y acoplamientos	31
3.4. Nuevos métodos	32
3.4.1. Potenciales modelo	34
3.4.2. Potenciales modelo en MELD.	35
3.4.3. Ajustes de estados por energías de ionización.	37
3.4.4. Método de Orbitales Moleculares Asintóticos (Asymptotic Molecular Orbitals, AMO)	38
3.4.5. Creación de configuraciones en IPM-SEC	39
3.4.6. Cálculo de probabilidades de transición	41

4. Resultados moleculares para los sistemas H_2O y H_3O^+.	44
4.1. Estimación de la validez de los nuevos métodos, comparación con métodos <i>ab-initio</i>	44
4.2. Simulando la aproximación súbita	45
4.2.1. Ajuste de las superficies de energía potencial para los modos de simetría del H_2O	47
4.2.2. Construcción de las geometrías para el estado vibroelectrónico fundamental	52
4.3. Resultados estructurales Frank Condon con los nuevos métodos	55
5. Resultados dinámicos	61
5.1. Resultados con el método IPM-SEC	62
5.1.1. Dependencia de la orientación	63
5.1.2. Dependencia de las secciones eficaces con el número de configuraciones	65
5.1.3. Dependencia de los resultados con el valor del parámetro de corte del Factor de Traslación Común (FTC).	69
5.1.4. Aproximación súbita	70
5.1.5. Inclusión de configuraciones con dos electrones excitados	71
5.1.6. Resultados para el sistema $\text{H}_2\text{O} + \text{He}^{2+}$	72
5.2. Resultados para el sistema $\text{CO} + \text{C}^{2+}$	74
5.3. Resultados con el método IPM	75
6. Conclusiones	76
A. Bases GTOs empleadas en los cálculos electrónicos	78
A.1. Coeficientes empleados para los cálculos MRCI	78
A.2. Coeficientes empleados para los cálculos IPM e IPM-SEC	82
B. Cálculo de los parámetros para un potencial modelo: ajustes de estados por energías de ionización	91
B.1. Parámetros para el sistema H_3O^+ : aproximaciones Súbita y Frank-Condon.	91
B.2. Parámetros para el sistema CO	93
C. Correcciones del factor de traslación común en el sistema de referencia laboratorio	95
D. Cálculos sin FTC. La onda plana inducida	97
E. Configuraciones de doble transición	98

Capítulo 1

Introducción

El objeto de esta tesis es la presentación de dos nuevos métodos para la realización de cálculos dinámicos en colisiones ión-molécula, validos en el rango de energías situado entre unas decenas de eV y unos pocos keV (aproximadamente de $0.1 E_h$ a $1 E_h$), incluyendo procesos de captura, ionización y excitación electrónica.

El estudio de las colisiones entre partículas ha sido siempre una constante en la física, desde los primeros estudios de colisiones producidas entre objetos macroscópicos, hasta los grandes colisionadores de partículas fundamentales del CERN, Fermilab y otros. A medio camino se sitúa el estudio de las colisiones entre átomos, iones y moléculas. El interés de estas colisiones comprende diversas materias: astrofísica, en el análisis de nubes de gases interestelares, atmósferas planetarias o el viento solar; los plasmas de fusión, como alternativa a las fuentes de energía tradicional, en el estudio de las reacciones entre las especies dominantes, las tasas de creación de nuevas moléculas y la aparición de impurezas provenientes de colisiones con las paredes del reactor, [1, 2]; la biofísica, para realizar análisis de tejidos sin necesidad de emplear otros métodos más intrusivos; y la medicina, en el desarrollo de nuevas terapias alternativas contra el cancer que puedan sustituir a la radioterapia. En todas estas disciplinas son importantes los procesos ocurridos a energías bajas o intermedias: intercambio de carga, excitación, ionización; y de los efectos que pueden conllevar dichos procesos, ya sean pérdidas de energía en forma de radiación emitida tras una excitación colisional, rebajando la temperatura de un reactor o permitiendo su absorción por un telescopio, o de la aparición de radicales libres en tejidos debido a la disociación de las moléculas golpeadas en el tejido [54, 55].

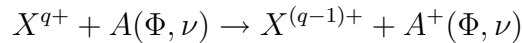
Existen dos características fundamentales que diferencian las colisiones ion-molécula de las colisiones ion-átomo, añadiendo complejidad al tratamiento de las primeras. En primer lugar, la anisotropía de las magnitudes

moleculares en relación a la orientación y la posición relativas de la molécula respecto al ion incidente. En segundo lugar, el estudio de los procesos colisionales que incluyen moléculas requiere tomar en consideración los grados de libertad internos (vibración y rotación), complicando pero enriqueciendo el tratamiento. Como veremos durante el transcurso de este trabajo existen, no obstante, aproximaciones y métodos que permiten simplificar el tratamiento de dichos grados de libertad, como las aproximaciones isótropa, súbita y Frank-Condon.

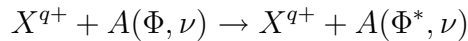
Los métodos presentados en esta tesis son una evolución respecto a métodos empleados por nuestro grupo en trabajos anteriores, [11], [22] que permiten el tratamiento de colisiones con moléculas polinucleares multielectrónicas en tiempos razonables. Los métodos se basan en la utilización de diversos pseudopotenciales centrados en los átomos del sistema, a partir de los cuales se construyen un conjunto de orbitales monoelectrónicos. Partiendo de estos orbitales monoelectrónicos se realiza un desarrollo sobre los coeficientes de un grupo de estados “congelados” de la molécula, generando así unos conjuntos de orbitales “asintóticamente congelados” a cada distancia proyectil-blanco. Posteriormente, dependiendo del método, se realiza una interpretación multielectrónica de las probabilidades de transición, o se crean configuraciones multielectrónicas, y a partir de sus coeficientes se calculan directamente la probabilidades de transición.

En este trabajo, hemos realizado cálculos para un rango de energías situado entre los 0.1 keV/amu y los 225 keV/amu. En este rango de energías se pueden dar los siguientes procesos:

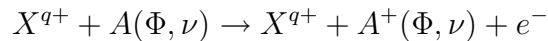
- Transferencia de carga:



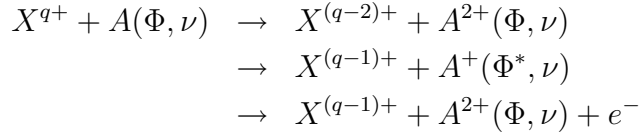
- Excitación electrónica:



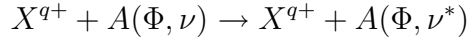
- Ionización electrónica:



- Doble transición electrónica:

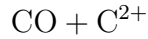
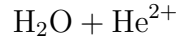
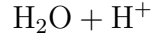


- Excitación vibracional:



Sin embargo en este trabajo nos hemos centrado en los cuatro primeros casos. Para la realización de los cálculos hemos supuesto que la molécula blanco se encuentra inicialmente en su geometría de equilibrio ($\vec{\rho}_{\text{eq}}$), y en su estado vibroelectrónico fundamental ($\nu_i = 0$).

En esta tesis nos hemos centrado en el cálculo de secciones eficaces de captura, excitación e ionización para los siguientes sistemas de colisión:



El conocimiento de las secciones eficaces de captura, excitación e ionización para los dos primeros tiene especial importancia en astrofísica y biofísica, existiendo diversas medidas experimentales con las que comparar los cálculos teóricos, y siendo un buen punto de partida para la calibración y comprobación de la validez de los nuevos métodos. El sistema $\text{CO} + \text{C}^{2+}$ tiene gran interés en biofísica a fin conocer los procesos indirectos provocados por esta colisión.

Este trabajo está organizado de la siguiente manera:

- En el capítulo 2 se tratan los formalismos cuántico y semiclásico, empleados para la resolución de la ecuación diferencial que gobierna la dinámica, junto a las aproximaciones utilizadas.
- En el capítulo 3 se hace referencia a los métodos empleados para realizar los cálculos moleculares y dinámicos.

- En el capítulo 4 se presentan los resultados moleculares y estructurales para el sistema H_3O^+ .
- En el capítulo 5 se muestran los resultados dinámicos obtenidos para todos los sistemas considerados.

Capítulo 2

Teoría de colisiones ion-molécula.

En este capítulo se describen los métodos teóricos utilizados durante la realización de este trabajo y las aproximaciones empleadas en él. Dichas aproximaciones se encuadran dentro del formalismo semiclásico, empleado en la mayor parte de los cálculos de esta tesis.

2.1. Planteamiento del problema: método cuántico.

La función de onda que describe el estado estacionario de un sistema con energía E , ya sea un ion, un átomo o una molécula, debe cumplir la ecuación de Schrödinger:

$$H\Phi = E\Phi \quad (2.1)$$

Supongamos dos subsistemas en colisión: A (proyectil) y B (blanco), con $H_A(\vec{r}_A)$ y $H_B(\vec{r}_B)$ los hamiltonianos asociados a dichos subsistemas y dependientes de los conjuntos de variables internas \vec{r}_A y \vec{r}_B , respectivamente:

$$\begin{aligned} H_A\phi_\alpha^A(\vec{r}_A) &= E_\alpha\phi_\alpha^A(\vec{r}_A) \\ H_B\phi_\beta^B(\vec{r}_B) &= E_\beta\phi_\beta^B(\vec{r}_B) \end{aligned} \quad (2.2)$$

Estos subsistemas interactúan a través de un potencial $V(\vec{R}, \vec{r}_A, \vec{r}_B)$ que depende tanto de las variables internas de cada subsistema (\vec{r}_A, \vec{r}_B), como del vector de posición, \vec{R} que une los centros de masas de ambos subsistemas. El hamiltoniano del sistema toma la forma:

$$H = -\frac{1}{2\mu}\nabla_{\vec{R}}^2 + V(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{R}) + H_A(\vec{r}_A) + H_B(\vec{r}_B) \quad (2.3)$$

donde $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ es la masa reducida del sistema.

La función de onda total del sistema AB es solución de la ecuación de Schrödinger estacionaria, Ψ :

$$H\Psi(\vec{R}, \vec{r}_A, \vec{r}_B) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}_A, \vec{r}_B) \quad (2.4)$$

y dependerá de las mismas variables que el hamiltoniano, con $E = \hbar w$.

Las condiciones de contorno que cumple la solución de (2.4) corresponden a la superposición entre una onda plana (incidente) y un conjunto de ondas esféricas (dispersadas):

$$\begin{aligned} \lim_{R \rightarrow \infty} \Psi(\vec{R}, \vec{r}_A, \vec{r}_B) = & e^{i(\vec{k}_i \vec{R} - wt)} \phi_i^A(\vec{r}_A) \phi_i^B(\vec{r}_B) + \\ & + \sum_f f_{fi}(\theta, \varphi) \frac{e^{i(\vec{k}_f \vec{R} - wt)}}{R} \phi_f^{A'}(\vec{r}_{A'}) \phi_f^{B'}(\vec{r}_{B'}) \end{aligned} \quad (2.5)$$

donde el subíndice i es la etiqueta del estado inicial y f de los estados finales; $f_{fi}(\theta, \varphi)$ es la *amplitud de difusión*. $\phi_f^{A'}(\vec{r}_{A'})$ y $\phi_f^{B'}(\vec{r}_{B'})$ son las funciones de onda de los productos de la reacción que, al poder existir intercambio de carga durante el proceso, pueden ser distintos de los originales, y \vec{k}_i y \vec{k}_f son, respectivamente, el momento relativo inicial y final del proyectil que, al permanecer la energía total constante, están relacionados entre sí y con w por la expresión:

$$E = \hbar w = \frac{k_i^2}{2\mu} + E_{\alpha i} + E_{\beta i} = \frac{k_f^2}{2\mu'} + E'_{\alpha f} + E'_{\beta f} \quad (2.6)$$

en la que las energías $E_{\alpha i}$, $E_{\beta i}$, $E'_{\alpha f}$ y $E'_{\beta f}$ son las correspondientes a los estados inicial y final, según las ecuaciones de autovalores para cada estado, definidas en (2.2), y $\mu' = \frac{m_{A'} m_{B'}}{m_{A'} + m_{B'}}$.

2.1.1. Secciones eficaces

Se define la sección eficaz diferencial para un flujo de partículas en el estado inicial i (número de partículas por unidad de superficie y tiempo), como el número de partículas en el estado f que llegan a un detector que cubre un diferencial de ángulo centrado en (θ, φ) por unidad de tiempo, de ángulo sólido y de flujo incidente:

$$\frac{d\sigma_{fi}(\theta, \varphi)}{d\Omega} = \frac{\text{Número de partículas dispersadas en el estado } f/(td\Omega)}{\text{Flujo de partículas incidentes}} \quad (2.7)$$

donde t es el tiempo de la colisión y $d\Omega$ es la superficie diferencial de ángulo sólido.

Esta sección eficaz diferencial se relaciona con la amplitud de difusión f_{fi} mediante la expresión [48]:

$$\frac{d\sigma_{fi}(\theta, \varphi)}{d\Omega} = \frac{k_f}{k_i} |f_{fi}(\theta, \varphi)|^2 \quad (2.8)$$

La sección eficaz total se obtiene integrando la sección eficaz diferencial para todos los ángulos de dispersión:

$$\sigma_{fi} = \int d\Omega \frac{d\sigma_{fi}(\theta, \varphi)}{d\Omega} \quad (2.9)$$

La sección eficaz total, al igual que la sección eficaz diferencial, tiene unidades de área

2.2. Aproximación semiclásica o iconal.

Para resolver la ecuación de Schrödinger ($H\Psi = E\Psi$) en un rango de energías de colisión, donde los efectos cuánticos debidos al movimiento de los núcleos implicados son despreciables (a partir de los 50 eV), se va a emplear la denominada aproximación semiclásica o iconal [3]. En esta aproximación, el movimiento de los núcleos se trata de manera clásica, mientras que para los electrones se emplea un formalismo cuántico. Cabe pensar que esta aproximación es válida siempre y cuando la longitud de onda de DeBroglie, asociada al movimiento nuclear ($\lambda = h/(\mu v)$), sea lo suficientemente pequeña respecto a la longitud de onda asociada al movimiento de los electrones activos del sistema.

Para aplicar esta aproximación deben verificarse las siguientes condiciones:

1. La masa nuclear reducida μ es mucho mayor que la masa del electrón; esto permite desarrollar la función de onda en potencias de μ^{-1} .
2. Los efectos de difusión angular o de retroceso son despreciables respecto a los de difusión frontal, debido a la inercia de los núcleos, lo que permite limitar el desarrollo a ángulos de dispersión θ pequeños.

A fin de evitar la aparición de términos que generan fuertes oscilaciones en R , procedentes de las fases $e^{i(\vec{k}_i \vec{R} - wt)}$ en la ecuación (2.5), la función de onda $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ se desarrolla en potencias de μ^{-1} , extrayendo de la función de onda la fase $e^{i\vec{k}\vec{R}}$, con $\vec{k} = \sqrt{2E\mu} \hat{k}_i$:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}}[\Psi^0 + \mu^{-1}\Psi^1 + \mu^{-2}\Psi^2 + \dots] \quad (2.10)$$

Sustituyendo esta expresión en (2.4) se obtiene, a orden μ^0 :

$$\frac{i\vec{k}}{\mu} \nabla_{\vec{R}} \Big|_{\vec{r}} \Psi^0 = H_{elec} \Psi^0 \quad (2.11)$$

donde el cálculo del gradiente en esta ecuación se realiza manteniendo fijas las coordenadas electrónicas \vec{r} respecto al sistema laboratorio. Definiendo una velocidad nuclear relativa como $\vec{v} = \vec{k}/\mu$, introduciendo un tiempo clásico $t = Z/v$ (ver fig. 2.1) y asumiendo que el proyectil sigue una trayectoria rectilínea definida por $\vec{R} = \vec{b} + \vec{v}t$, donde \vec{b} es el llamado parámetro de impacto, se obtiene la denominada ecuación iconal:

$$i \frac{\partial \Psi^0}{\partial t} \Big|_{\vec{r}} = H_{elec} \Psi^0 \quad (2.12)$$

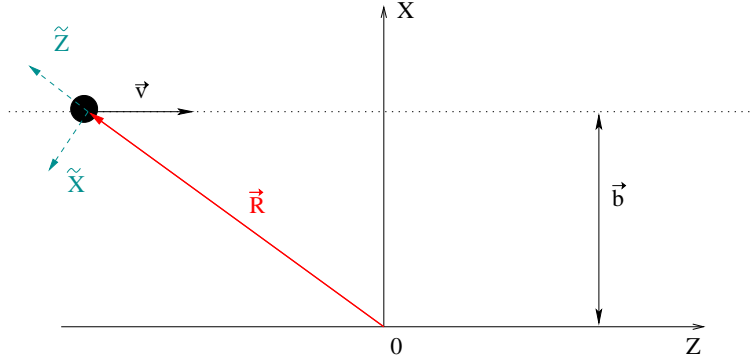


Figura 2.1: Sistemas de referencia fijo del laboratorio (X,Z) y rotante molecular (\tilde{X}, \tilde{Z}).

Para resolver la ecuación diferencial de primer orden (2.12), es necesario utilizar una condición inicial coherente. A fin de obtenerla, se sustituye el desarrollo (2.10) en la ecuación (2.5), lo que da, a orden cero [4, 5]:

$$\lim_{Z \rightarrow -\infty} \Psi_i^0 = \phi_i(\vec{r}_i) e^{-i(\frac{\gamma_i^2}{2} v Z + \gamma_i \vec{v} \vec{r}_i)} e^{-iEt} \equiv \phi_i(\vec{r}_i) D_i e^{-iEt} \quad (2.13)$$

donde γ_i es un factor de masa que depende de la elección del origen de coordenadas. Suponiendo que el origen de coordenadas estuviera situado en el centro de masas del blanco, se tendría que $\gamma_i = \alpha = -M_B/(M_A + M_B)$ si el electrón estuviera ligado al blanco, y $\gamma_i = \beta = M_A/(M_A + M_B)$ si electrón estuviera ligado al proyectil. Aquí,

$$D_i = e^{-i(\frac{\gamma_i^2}{2}vZ + \gamma_i \vec{v} \vec{r}_i)} \quad (2.14)$$

es una onda plana que representa el movimiento traslacional de un electrón ligado a un determinado sistema en la condición inicial (α para el subsistema A, β para el subsistema B).

La amplitud de transición desde el estado inicial i al estado final f , para cada trayectoria, se obtiene proyectando la ecuación de onda Ψ_0 sobre los distintos estados asintóticos finales:

$$t_{fi} = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \phi_f e^{-i(\frac{\gamma_f^2}{2}vZ + Et + \gamma_f \vec{v} \vec{r})} | \Psi^0 \rangle \quad (2.15)$$

en la cual $\gamma_f \equiv \alpha, \beta$, dependiendo de si el estado final es de excitación o de captura. A partir de este punto, y para simplificar la notación, se tomará $\Psi^0 \equiv \Psi$.

Si se sustituye ahora (2.10) en la expresión para la *amplitud de difusión* de la ecuación (2.5) [6], se obtiene:

$$f_{fi}(\theta, \varphi) = -\frac{(\mu_i \mu_f)^2}{2\pi} \int d\vec{R} \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}_f \vec{R}_r} \phi_f^*(\vec{r}) V(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_i \quad (2.16)$$

Empleando la aproximación para ángulos de difusión pequeños ($\sin \theta \simeq \theta$), se obtiene la ecuación [5]:

$$f_{fi}(\theta, \varphi) = -\frac{i^{|m|-1}v}{(\mu_i \mu_f)^{1/2}} \int_0^\infty b J_m(b\mu_i v \sin \theta) [t_{fi}(b) - \delta_{fi}] db \quad (2.17)$$

en la cual J_m es una función de Bessel [47] cilíndrica de orden m , v es la velocidad relativa blanco proyectil, μ_f y μ_i son las masas reducidas de los estados final e inicial respectivamente, b es el parámetro de impacto, δ_{fi} es la delta de Kroneker y $m = |m_i - m_f|$, donde m_i y m_f son los autovalores del operador del momento angular L_z :

$$\begin{aligned} L_z \phi_i &= m_i \phi_i \\ L_z \phi_f &= m_f \phi_f \end{aligned} \quad (2.18)$$

Finalmente, la sección eficaz total se obtiene substituyendo (2.17) en (2.9),

$$\sigma_{fi} = 2\pi \int_0^\infty b |t_{fi} - \delta_{fi}|^2 db \quad (2.19)$$

2.3. Método molecular (*close-coupling*)

Para resolver la ecuación iconal $i \frac{\partial \Psi^0}{\partial t} |_{\vec{r}} = H_{\text{elec}} \Psi^0$ en colisiones a velocidades bajas o intermedias $v \leq v_0$, donde v_0 corresponde a la velocidad orbital del electrón activo, es adecuado describir la función de onda mediante el conjunto completo de funciones moleculares adiabáticas de la forma:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n^f a_n(t) \Phi_n(\vec{r}; \vec{R}) e^{-i \int_0^t \varepsilon_n(t') dt'} \quad (2.20)$$

donde $\Phi_n(\vec{r}, \vec{R}(t))$ son autofunciones [7] del hamiltoniano electrónico de Born-Oppenheimer para núcleos fijos H_{elec} :

$$H_{\text{elec}} \Phi_n(\vec{r}; \vec{R}(t)) = \varepsilon_n(\vec{R}(t)) \Phi_n(\vec{r}; \vec{R}(t)) \quad (2.21)$$

Las energías $\{\varepsilon(\vec{R})\}$ forman el llamado diagrama de correlación, que ayuda a seleccionar qué estados interaccionan durante la colisión. Al substituir $\Psi(\vec{r}, t)$ en (2.12), multiplicando por $\Phi_m^* e^{i \int_0^t \varepsilon_m(t') dt'}$ e integrando sobre todas las variables electrónicas \vec{r} , se llega al sistema de ecuaciones diferenciales acopladas de primer orden:

$$\frac{da_m}{dt} = -i \sum_{n \neq m}^f a_n \langle \Phi_n | \frac{\partial}{\partial t} |_{\vec{r}} | \Phi_m \rangle e^{-i \int_0^t (\varepsilon_m - \varepsilon_n) dt'} \quad (2.22)$$

El desarrollo de la función de onda (2.20) implica la inclusión de un número infinito de estados, ligados y no ligados, que son autofunciones del hamiltoniano electrónico.

En la ecuación (2.22), los acoplamientos $\langle \Phi_n | \frac{\partial}{\partial t} |_{\vec{r}} | \Phi_m \rangle$ aparecen multiplicados por una fase $e^{-i \int_0^t (\varepsilon_m - \varepsilon_n) dt'}$. Cuando la diferencia $\varepsilon_m - \varepsilon_n$ es grande (mayor o igual a v), la fase presenta fuertes oscilaciones y, al multiplicarla por el acoplamiento e integrar sobre el tiempo a lo largo de la trayectoria, provoca que el acoplamiento se anule en promedio. Este hecho proporciona un criterio a la hora de seleccionar qué estados moleculares emplear en el desarrollo 2.20 de la función de onda, que en la práctica debe truncarse a N estados. Teniendo esto en cuenta, se introducen en el desarrollo los estados con energías más cercanas a la del canal de entrada, para los que $\frac{\varepsilon_m}{v} - \frac{\varepsilon_n}{v} \ll 1$

y que presentan acoplamientos dinámicos apreciables en la misma región durante la colisión. A este criterio de desarrollo truncado se le conoce como *close-coupling* y, al aplicarlo a (2.20), conduce a la expresión:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_{n=1}^N a_n(t) \Phi_n(\vec{r}; \vec{R}) e^{-i \int_0^t \varepsilon_n(t') dt'} \quad (2.23)$$

Sin embargo, el desarrollo truncado a N estados (2.23) no cumple la condición asintótica (2.13), ya que requeriría de un conjunto de estados infinito para describir las ondas planas D_i [4]. Truncar el desarrollo lleva a una condición de contorno inicial de la forma:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \Psi(\vec{r}, t) = \Phi_i(\vec{r}; \vec{R}) e^{-i \varepsilon_i t} \quad (2.24)$$

que implica las siguientes dificultades:

- La existencia de acoplamientos dinámicos asintóticos no nulos cuando $R \rightarrow \infty$.
- Las probabilidades de transición calculadas son dependientes del origen de coordenadas que se escoja (falta de invariancia Galileana).

Existen diversas vías para solucionar estas dificultades. La más adecuada para procesos atómicos es la inclusión en el desarrollo (2.23) de un conjunto de ondas planas, o del llamado Factor de Traslación Común (FTC) en procesos moleculares, a fin de que el nuevo desarrollo truncado cumpla asintóticamente la ecuación iconal (2.12). La inclusión de un FTC en estos desarrollos equivale a incorporar al electrón el movimiento de arrastre producido por el núcleo al cual se encuentra ligado.

2.3.1. Método del Factor de Traslación Común (FTC).

A distancias proyectil-blanco pequeñas, los orbitales moleculares se presumen deslocalizados; a distancias intermedias o grandes, tienden a localizarse en orbitales atómicos o híbridos de tipo STARK. La inclusión de un Factor de Traslación razonable, como un FTC, permite superar ambas dificultades, introduciendo un campo local de velocidades al multiplicar la función de onda Ψ por una fase de la forma $e^{U(\vec{r}, t)}$.

$$\Psi_{\text{FTC}} = e^{iU(\vec{r}, t)} \Psi \quad (2.25)$$

donde $e^{iU(\vec{r},t)}$ es el factor de traslación común. En este trabajo se empleará un Factor de Traslación Común (FTC) propuesto en [8] con la forma:

$$U(\vec{r}, t) = f(\vec{r}, t) \vec{v} \vec{r} - \frac{1}{2} f^2(\vec{r}, t) v^2 t \quad (2.26)$$

siendo $f(\vec{r}, t)$ la función de interpolación, cuya expresión es:

$$f(\vec{r}, t) = g(R) \tilde{z} \quad (2.27)$$

si se define en el sistema de referencia molecular y

$$f(\vec{r}, t) = g(R) \left[\frac{b}{R} x + \frac{vt}{R} z \right] \quad (2.28)$$

definiendola en el sistema de referencia de laboratorio. En ambos casos $g(R)$ es una función de corte que controla la variación del campo de velocidades de arrastre electrónico por los núcleos en la región molecular:

$$g(R) = \frac{R}{R^2 + \beta^2} \quad (2.29)$$

Aquí β define la región de pequeñas distancias donde el FTC se anula y en la cual la base molecular original es completa a efectos prácticos.

Para sistemas multielectrónicos, $U = \sum_j U_j(\vec{r}_j, t)$. Este factor es simétrico respecto al intercambio de electrones, lo que garantiza la antisimetría de Ψ_{FTC} siempre que Ψ sea antisimétrica.

El desarrollo molecular modificado queda, por tanto:

$$\Psi_{\text{FTC}}(\vec{r}, t) = e^{U(\vec{r}, t)} \sum_{n=1}^N a_n(t) \Phi_n(\vec{r}, \vec{R}) e^{-i \int_0^t \varepsilon_n(t') dt'} \quad (2.30)$$

A partir de aquí, y para simplificar la notación, se denominará Ψ a Ψ_{FTC} . Con este nuevo desarrollo se consigue que, tanto la función de onda Ψ como los estados $\Phi'_n = \Phi_n e^{iU} e^{-i \int_0^t \varepsilon_n dt'}$, sean soluciones asintóticas de la ecuación iconal (2.12).

2.4. Colisiones ion-molécula

Dentro de la aproximación iconal, el ion proyectil recorre una trayectoria rectilínea respecto al origen de coordenadas, definida por $\vec{R}(t) = \vec{v}t + \vec{b}$.

El hamiltoniano depende del conjunto de coordenadas electrónicas \vec{r} , de las coordenadas del ion incidente $\vec{R}(t)$, y de las coordenadas internas nucleares de la molécula, $\vec{\rho}$.

Se debe resolver, por tanto:

$$\left(\hat{H}_{\text{int}} - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \Big|_{\vec{r}, \vec{\rho}} \Psi(\vec{r}, \vec{\rho}, \vec{R}(t)) = 0 \quad (2.31)$$

donde $\partial/\partial t|_{\vec{r}, \vec{\rho}} = \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}}|_{\vec{r}, \vec{\rho}}$ y $\hat{H}_{\text{int}}(\vec{r}, \vec{\rho}, \vec{R}) = \hat{H}_{\text{elec}} + \hat{T}_{\vec{\rho}}$ es el hamiltoniano interno, donde no se incluye el término de energía cinética asociado con el proyectil al tratarse éste clásicamente.

La condición inicial necesaria para resolver la ecuación iconal (2.31), es:

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} \Psi = \Psi_{\nu}^{JM} = \rho^{-1} Y_{JM}(\hat{\rho}) \chi_{\nu}(\rho) \Phi_i(\vec{r}, \vec{\rho}) e^{-i\varepsilon_i t} \quad (2.32)$$

donde Y_{JM} es un armónico esférico [45] que describe el estado rotacional inicial de la molécula, χ_{ν} es la función de onda vibracional, Φ_i la función de onda electrónica inicial (incluyendo el factor de traslación común definido en el apartado anterior), y ε_i la energía interna asintótica del estado i .

2.4.1. Aproximaciones Súbita y Frank-Condon

Dependiendo de la energía de la colisión, se pueden utilizar las siguientes aproximaciones:

Aproximación súbita vibrorrotacional

En la aproximación súbita [9], se asume que el estado vibrorrotacional de la molécula no cambia de forma apreciable mientras el ion proyectil recorre la región donde se producen las transiciones electrónicas. En una colisión se puede suponer que la región de interacción es de $\Delta R \sim 10$ u.a.; para una velocidad de colisión $v \approx 0.05$ u.a. = 62.45 eV, el tiempo de colisión es del orden de 10^{-15} s. Los periodos de vibración de la molécula de agua dependen del modo de vibración, pero se encuentran en torno a 10^{-14} s, y el periodo de rotación de la molécula es de unos 10^{-12} s. Comparando estos tiempos con el de colisión, se puede ver que esta aproximación es razonable. Por tanto, para conjuntos de velocidades $v > 0.05$ u.a., la función de onda que describe la colisión puede escribirse como:

$$\Psi_{\nu}^{JM}(t) = \rho^{-1} Y_{JM}(\hat{\rho}) \chi_{\nu}(\rho) \psi(\vec{r}; \vec{\rho}, \vec{R}(t)) \quad (2.33)$$

esto es, la parte vibrorrotacional de la función de onda ($\rho^{-1} Y_{JM}(\hat{\rho}) \chi_{\nu}(\rho)$) es la misma que la inicial. $\psi(\vec{r}; \vec{\rho}, \vec{R})$ describe la estructura electrónica, y se desarrolla dentro del conjunto de funciones del hamiltoniano de Born-Oppenheimer, obtenidas de forma independiente para distintos valores de ρ del sistema.

$$\psi(\vec{r}, \vec{\rho}; \vec{R}) = \sum_j a_j(t, \vec{\rho}) \Phi_j(\vec{r}, \vec{\rho}; \vec{R}) e^{-i \int_0^t \varepsilon_f dt'} \quad (2.34)$$

Sustituyendo (2.33) y (2.34) en (2.31), se obtienen unas ecuaciones similares al caso ion-átomo (2.22) para los coeficientes $a_j(t, \vec{\rho})$, para una trayectoria $\vec{R}(t)$ y un $\vec{\rho}$ determinado. La probabilidad de transición a un estado final con números cuánticos f, ν', J', M' descrito por:

$$\Psi_{\nu'f}^{J'M'} = \rho^{-1} Y_{J'M'}(\hat{\rho}) \chi_{\nu'}(\rho) \psi_f(\vec{r}, \vec{\rho}) e^{-i \varepsilon_f t} \quad (2.35)$$

se obtiene como:

$$P_{\nu'f}^{JM J'M'}(\vec{b}, v) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left| \langle \Psi_{\nu'f}^{J'M'} | \Psi_{\nu}^{JM} \rangle \right|^2 \quad (2.36)$$

Si no se desea resolución rotacional, se suma sobre todos los estados rotacionales de salida, obteniendo:

$$P_{\nu'f}^{JM}(\vec{b}, v) = \lim_{t \rightarrow \infty} \sum_{J'M'} \left| \langle \Psi_{\nu'f}^{J'M'} | \Psi_{\nu}^{JM} \rangle \right|^2 \quad (2.37)$$

Sustituyendo (2.33), (2.34) y (2.35) en la expresión anterior, se obtiene:

$$P_{\nu'f}^{JM}(\vec{b}, v) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left| \int d\rho \rho^2 \frac{1}{\rho^2} \chi_{\nu'}(\rho) \chi_{\nu}(\rho) \int d\hat{\rho} |Y(\hat{\rho})|^2 \int d\vec{r} \Phi_f(\vec{r}, \vec{\rho}) \sum_j a_j(t) \Phi_j(\vec{r}, \vec{\rho}; \vec{R}) e^{-i \int_0^t (\varepsilon_j - \varepsilon_f) dt'} \right|^2 \quad (2.38)$$

Teniendo en cuenta las relaciones de ortonormalidad entre las funciones de onda electrónicas $\{\Phi_i\}$, se puede simplificar la integral sobre las coordenadas electrónicas \vec{r} obteniendo:

$$\int d\vec{r} \Phi_f(\vec{r}, \vec{\rho}) \sum_j a_j(t) \Phi_j(\vec{r}, \vec{\rho}; \vec{R}) e^{-i \int_0^t (\varepsilon_j - \varepsilon_f) dt'} = a_f(t, \vec{\rho}) e^{-i \int_0^t (\varepsilon_f - \varepsilon_f) dt'} \quad (2.39)$$

También se puede simplificar la integral sobre $\hat{\rho}$ en (2.38) utilizando la propiedad de clausura que relaciona a los estados rotacionales:

$$\sum_{J'M'} |Y_{J'M'}\rangle \langle Y_{J'M'}| = 1 \quad (2.40)$$

que permite obtener la probabilidad de transición a estados vibroelectrónicos:

$$P_{\nu'f}^{JM}(\vec{b}, v) = \int d\hat{\rho} |Y_{JM}(\hat{\rho})|^2 P_{\nu'f}(\hat{\rho}, \vec{b}, v) \quad (2.41)$$

con

$$P_{\nu'f}(\hat{\rho}, \vec{b}, v) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left| \int d\rho \chi_{\nu'}(\rho) \chi_{\nu'}(\rho) a_f(t, \vec{\rho}) e^{-i \int_0^t (\varepsilon_j - \varepsilon_f) dt'} \right|^2 \quad (2.42)$$

en la cual $\chi_{\nu'}(\rho)$ es la función vibracional que corresponde al estado vibrónico final.

Por tanto, usando la aproximación súbita, la sección eficaz vibroelectrónica es:

$$\sigma_{\nu'f}^{JM} = \int P_{\nu'f}^{JM}(\vec{b}, v) d\vec{b} \quad (2.43)$$

donde, por definición, el vector \vec{b} está restringido al plano perpendicular a \vec{v} .

Para unos valores determinados de J y M , se obtienen tanto las probabilidades de transición (2.41) como las secciones eficaces (2.43). En una distribución térmica, todos los valores de M son equiprobables, lo que permite introducir una probabilidad promediada sobre la orientación inicial:

$$\begin{aligned} \bar{P}_{\nu'f}(\vec{b}, v) &= (2J+1)^{-1} \sum_{M=-J}^J P_{\nu'f}^{JM} = \\ &= (2J+1)^{-1} \sum_M \int d\hat{\rho} |Y_{JM}(\hat{\rho})|^2 P_{\nu'f}(\hat{\rho}, \vec{b}, v) \end{aligned} \quad (2.44)$$

Como:

$$\sum_{M=-J}^J |Y_{JM}(\hat{\rho})|^2 = \frac{2J+1}{4\pi} P_J(1) \quad (2.45)$$

donde P_J es un polinomio de Legendre [46], obtenemos que las probabilidades vibrónicas promediadas $\bar{P}_{\nu'f}(\vec{b}, v)$ resultan independientes de J , y son de la forma:

$$\bar{P}_{\nu'f}(\vec{b}, v) = \frac{1}{4\pi} \int d\hat{\rho} P_{\nu'f}(\hat{\rho}, \vec{b}, v) \quad (2.46)$$

Las correspondientes secciones súbitas vibroelectrónicas promediadas en M son:

$$\bar{\sigma}_{\nu'f}^{\text{sub}}(v) = \int \bar{P}_{\nu'f}(\vec{b}, v) d\vec{b} = \frac{1}{4\pi} \int d\vec{b} \int d\hat{\rho} P_{\nu'f}(\hat{\rho}, \vec{b}, v) \quad (2.47)$$

Si sumamos la sección eficaz sobre todos los estados vibracionales (discretos y disociativos) finales, obtenemos la sección electrónica súbita:

$$\bar{\sigma}_f^{\text{sub}}(v) = \sum_{\nu'} \bar{\sigma}_{\nu'f} = \frac{1}{4\pi} \int d\vec{b} \int d\hat{\rho} \sum_{\nu'} P_{\nu'f}(\hat{\rho}, \vec{b}, v) \quad (2.48)$$

La suma sobre los niveles vibracionales puede calcularse como:

$$\begin{aligned} \sum_{\nu'} P_{\nu'f}(\hat{\rho}, \vec{b}, v) &= \lim_{t \rightarrow \infty} \sum_{\nu'} \left[\int d\rho \chi_{\nu} \chi_{\nu'} a_f e^{-i \int_0^t (\epsilon_f - E_f) dt'} \right] \times \\ &\times \left[\int d\rho \chi_{\nu} \chi_{\nu'} a_f^* e^{i \int_0^t (\epsilon_f - E_f) dt'} \right] = \lim_{t \rightarrow \infty} \int d\rho |\chi_{\nu}(\rho)|^2 |a_f(t, \vec{\rho})|^2 \end{aligned} \quad (2.49)$$

obteniendo la sección electrónica súbita:

$$\bar{\sigma}_f^{\text{sub}}(v) = \frac{1}{4\pi} \int d\vec{b} \int d\vec{\rho} |\chi_{\nu}(\rho)|^2 |a_f(t, \vec{\rho})|^2 \quad (2.50)$$

Esta sección eficaz se corresponde con un promedio de secciones electrónicas obtenidas para distintas geometrías, con pesos dados por $|\chi_{\nu}(\rho)|^2$

Aproximación Frank-Condon

Esta aproximación [9] es válida para energías de colisión a partir de unos 100 eV/amu, e implica que tanto las energías $\epsilon_f(R, \vec{\rho})$ como los coeficientes $a_j(t, \vec{\rho})$, se pueden aproximar por los de la geometría de equilibrio $\epsilon_f(R, \vec{\rho}_0), a_j(t, \vec{\rho}_0)$ permitiendo reescribir la ecuación (2.42) como:

$$P_{f\nu'}^{\text{FC}}(\hat{\rho}, \vec{b}, v) = \lim_{t \rightarrow \infty} |a_f(t, \vec{\rho}_0)|^2 \left[\int d\rho \chi_{\nu}(\rho) \chi_{\nu'}(\rho) \right]^2 S_{\nu\nu'} |a_f(t, \vec{\rho}_0)|^2 \quad (2.51)$$

Sumando ahora sobre todos los estados vibracionales de salida ν' obtenemos las probabilidades de transición:

$$\sum_{\nu'} P_{f\nu'}^{\text{FC}}(\hat{\rho}, \vec{b}, v) = \lim_{t \rightarrow \infty} |a_f(t, \vec{\rho}_0)|^2 \quad (2.52)$$

La sección eficaz electrónica de transición al estado f , promediada sobre la orientación inicial es, usando esta aproximación:

$$\bar{\sigma}_e = \bar{\sigma}_f^{\text{FC}}(\vec{\rho}_0, v) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{4\pi} \int d\vec{b} \int d\hat{\rho} |a_f(t, \vec{\rho}_0)|^2 \quad (2.53)$$

Capítulo 3

Metodología.

En este capítulo se describe la metodología de cálculo utilizada. En el apartado 3.1 se introducen las trayectorias de colisión escogidas para realizar los cálculos promediados. En la sección 3.2 se describe el método *ab-initio* utilizado para realizar los cálculos previos, empleado para valorar y comprobar la validez de los nuevos métodos, que usa bases moleculares adiabáticas. En la sección 3.3 se desarrollan los métodos Modelo de Partículas y Eventos Independientes (Independent Particle-Event Model, IPEM) y Modelo de Partículas Independiente - Captura Electrónica Simple (Independent Particle Model - Single Electron Capture, IPM-SEC) en detalle.

3.1. Nuevos métodos y técnicas para el estudio de los sistemas $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ y $\text{CO} + \text{C}^{2+}$

En cálculos dinámicos con moléculas, es habitual la elección del sistema de coordenadas molecular rotante (\tilde{X}, \tilde{Z}) (ver figura (2.1)) como sistema de referencia para realizar los cálculos moleculares, con el origen de coordenadas situado en el centro de masas del blanco a fin de reducir el número de cálculos necesarios aprovechando las simetrías del sistema. En este sistema de coordenadas, el proyectil se encuentra siempre en la dirección del eje \tilde{Z} , y el blanco (generalmente moléculas diatómicas) se describe mediante una coordenada interna $\vec{\rho}$ y las masas reducidas de los átomos de la molécula, que permiten definir de forma relativamente sencilla la posición de los núcleos de la molécula, tanto en equilibrio como fuera de él [9].

En H_2O , dado que la mayor parte de la masa del sistema (16 de las 18 u.m.a) se encuentra concentrada en el átomo de oxígeno, su centro de masas

está situado muy cerca de este núcleo. Colocando la molécula de agua en el plano XZ, con los dos átomos de hidrógeno por debajo del eje X, el centro de masas estaría situado a -0.1232 u.a. del centro del átomo de oxígeno. Dado que los átomos de hidrógeno se encuentran situados a 1.8111 u.a. del átomo de oxígeno, formando un ángulo de 104.5 , y que el diámetro del átomo de oxígeno puede estimarse en unas 2 u.a., con el fin de simplificar los cálculos se hizo coincidir el origen de coordenadas con la posición del átomo de oxígeno.

En estos cálculos hemos elegido el sistema de referencia de laboratorio como sistema de coordenadas de referencia. Este sistema de coordenadas simplifica las ecuaciones de movimiento tanto del proyectil como del blanco y las expresiones empleadas para el cálculo de los acoplamientos, además de hacer innecesario el cálculo de acoplamientos rotacionales (como se verá en el apartado 3.3.2) que si se requieren en la realización de cálculos en un sistema de coordenadas molecular, y de las correcciones debidas a la utilización del método FTC. Este sistema de referencia se mantendrá, posteriormente, en los cálculos para la molécula de CO.

3.1.1. Promedio sobre orientaciones de colisión

El promedio sobre las orientaciones del blanco ($\hat{\rho}$) para una velocidad del proyectil dada (\vec{v}), equivale al promedio sobre las distintas orientaciones del vector velocidad para una orientación ($\hat{\rho}$) dada [12]. Por tanto, la probabilidad $P_{f\nu'}(\hat{\rho}, \vec{b}, v)$ de la ecuación (2.46) se transforma en $P_{f\nu'}(\hat{v}, \vec{b}, v)$:

$$\bar{P}_{f\nu'}(\vec{b}, v) = \frac{1}{4\pi} \int d\hat{v} P_{f\nu'}(\hat{v}, \vec{b}, v) \quad (3.1)$$

y

$$\bar{\sigma}_{f\nu'}(v) = \frac{1}{4\pi} \int d\vec{b} \int d\hat{v} P_{f\nu'}(\hat{v}, \vec{b}, v) \equiv \int d\vec{b} \bar{P}_{f\nu'}(\vec{b}, v) \quad (3.2)$$

Molécula de H₂O

Al colocar el origen del sistema de coordenadas centrado en el átomo de oxígeno, se puede escribir (3.1) como:

$$\bar{P}_{f\nu'}(\vec{b}, v) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi d\beta \sin(\beta) P_{f\nu'}(\vec{b}, v, \alpha, \beta) \quad (3.3)$$

donde α y β son los ángulos polares de $\vec{v} = (v, \alpha, \beta)$ (ver figura 3.1)

La sección eficaz vibrónica promediada (2.47) se escribe ahora como:

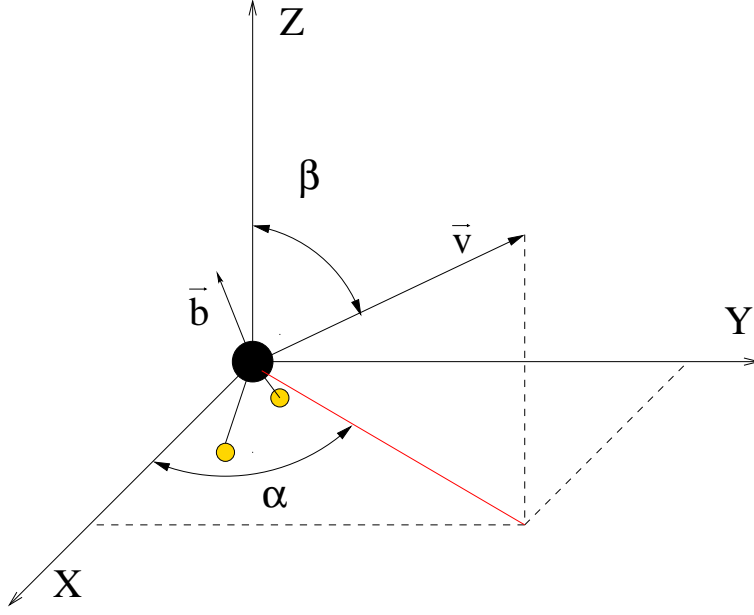


Figura 3.1: sistema de coordenadas internas con la molécula de agua situada en el plano XZ y el origen de coordenadas centrado en el átomo de oxígeno. Pueden observarse los ángulos polares de la velocidad α y β y el vector parámetro de impacto (\vec{b}), perpendicular al vector velocidad.

$$\bar{\sigma}_{f\nu'}(v) = \frac{1}{4\pi} \int d\vec{b} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi d\beta \sin(\beta) P_{f\nu'}(\vec{b}, v, \alpha, \beta) \quad (3.4)$$

Para llegar a la expresión final de la sección eficaz vibrónica, se aproxima la parte angular de la expresión (3.4) por el método de Newton-Cotes [42] utilizando, en este caso, 6 puntos.

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi d\beta \sin(\beta) P_{f\nu'} \cong \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 P_i \quad (3.5)$$

Los seis puntos de cuadratura equiprobables, o direcciones de \vec{v} que se toman son:

Teniendo en cuenta que, dada la disposición de la molécula en el plano XZ y su simetría C_{2v} , las trayectorias con $\beta = \frac{\pi}{2}$ para $\alpha = 0, \pi$ y $\alpha = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}$ respectivamente son equivalentes entre sí y, por tanto, conducen a las mismas probabilidades, pudiendo agruparse en el mismo término P_3 y P_5 por un lado y P_4 y P_6 por el otro.

Por tanto, la sección eficaz toma la forma [12]:

	β	α
P_1	0	0
P_2	π	0
P_3	$\frac{\pi}{2}$	0
P_4	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$
P_5	$\frac{\pi}{2}$	π
P_6	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{3\pi}{2}$

Cuadro 3.1: Los seis puntos de cuadratura equiprobables en función de los ángulos que definen el vector velocidad en el sistema de coordenadas internas que se muestran en la figura (3.1)

$$\bar{\sigma}_{f\nu'}(v) = \frac{1}{6} \int d\vec{b} [P_1 + P_2 + 2P_3 + 2P_4] \quad (3.6)$$

Dado que el vector parámetro de impacto \vec{b} pertenece al plano perpendicular al vector velocidad \vec{v} , y tomando cuatro orientaciones equiprobables diferenciadas en $\gamma = 90^\circ$ para \vec{b} , se obtiene la expresión:

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_{f\nu'}(v) = \frac{1}{24} \int db [P_{1,0} + P_{1,\frac{\pi}{2}} + P_{1,\pi} + P_{1,\frac{3\pi}{2}} + P_{2,0} + P_{2,\frac{\pi}{2}} + P_{2,\pi} + P_{2,\frac{3\pi}{2}} \\ + 2 (P_{3,0} + P_{3,\frac{\pi}{2}} + P_{3,\pi} + P_{3,\frac{3\pi}{2}}) + 2 (P_{4,0} + P_{4,\frac{\pi}{2}} + P_{4,\pi} + P_{4,\frac{3\pi}{2}})] \end{aligned} \quad (3.7)$$

de nuevo, utilizando la simetría C_{2v} de la molécula se observa que existen varias trayectorias equivalentes entre sí, que se pueden agrupar como: $P_{1,0} = P_{1,\pi}$, $P_{1,\frac{\pi}{2}} = P_{1,\frac{3\pi}{2}}$, $P_{2,0} = P_{2,\pi}$, $P_{2,\frac{\pi}{2}} = P_{2,\frac{3\pi}{2}}$, $P_{3,\frac{\pi}{2}} = P_{3,\frac{3\pi}{2}}$ y $P_{4,\frac{\pi}{2}} = P_{4,\frac{3\pi}{2}}$ y quedando la sección eficaz vibroelectrónica con la expresión:

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_{f\nu'}(v) = \frac{1}{24} \int db 2 [P_{1,0} + P_{1,\frac{\pi}{2}} + P_{2,0} + P_{2,\frac{\pi}{2}} + P_{3,0} + 2 P_{3,\frac{\pi}{2}} \\ + P_{3,\pi} + P_{4,0} + 2 P_{4,\frac{\pi}{2}} + P_{4,\pi}] \end{aligned} \quad (3.8)$$

Empleando el mismo procedimiento que permite ir de la ecuación (2.41) a la (2.47) se obtiene la sección eficaz electrónica:

$$\bar{\sigma}_f(v) = \frac{1}{12} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + 2 \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6 + \sigma_7 + 2 \sigma_8 + \sigma_9 + \sigma_{10}) \quad (3.9)$$

donde cada σ_i se refiere a la trayectoria equivalente mostrada en la figura 3.2.

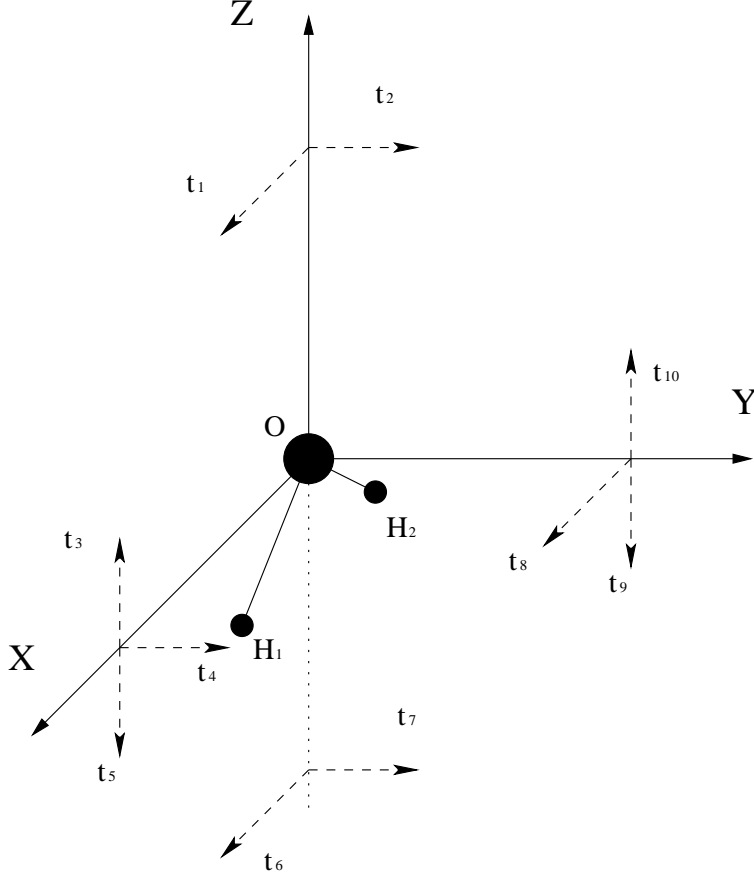


Figura 3.2: trayectorias empleadas para el cálculo las secciones eficaces para el sistema $H^+ + H_2O$.

Molécula de CO

El método para designar las trayectorias y calcular las secciones eficaces es análogo al empleado para la molécula de agua. De nuevo se utiliza el método de Newton-Cotes, desarrollando en las mismas 6 direcciones equiprobables que para el caso de la molécula de agua.

En este caso, suponiendo la molécula diatómica situada en la dirección del eje X, se obtiene que las trayectorias con $\beta = 0$, $\beta = \pi$ y las trayectorias con $\beta = \frac{\pi}{2}$ y $\alpha = 0, \pi$ son equivalentes, pudiendo agruparse las probabilidades P_1 , P_2 , P_4 y P_6 en el mismo término, con lo que la sección eficaz se calcula de la forma [12]:

$$\bar{\sigma}_{f\nu'}(v) = \frac{1}{6} \int d\vec{b} [4P_1 + P_3 + P_5] \quad (3.10)$$

De manera similar a lo razonado con la molécula de agua, aprovechamos la simetría axial de la molécula de CO, para encontrar las trayectorías equivalentes $P_{1,\frac{\pi}{2}} = P_{1,\frac{3\pi}{2}}$, $P_{3,0} = P_{3,\frac{\pi}{2}} = P_{3,\pi} = P_{3,\frac{3\pi}{2}}$, $P_{5,0} = P_{5,\frac{\pi}{2}} = P_{5,\pi} = P_{5,\frac{3\pi}{2}}$, que conduce a:

$$\bar{\sigma}_{f\nu'}(v) = \frac{1}{24} \int d\vec{b} [4(P_{1,0} + 2P_{1,\frac{\pi}{2}} + P_{1,\pi}) + 4P_{3,0} + 4P_{5,0}] \quad (3.11)$$

de forma que las secciones eficaces electrónicas toman la forma:

$$\bar{\sigma}_f(v) = \frac{1}{6}(\sigma_1 + \sigma_2 + 2\sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5) \quad (3.12)$$

donde cada σ_i está referida a la trayectoria correspondiente mostrada en la figura 3.3, y la trayectoria t_3 presenta un peso doble respecto al resto.

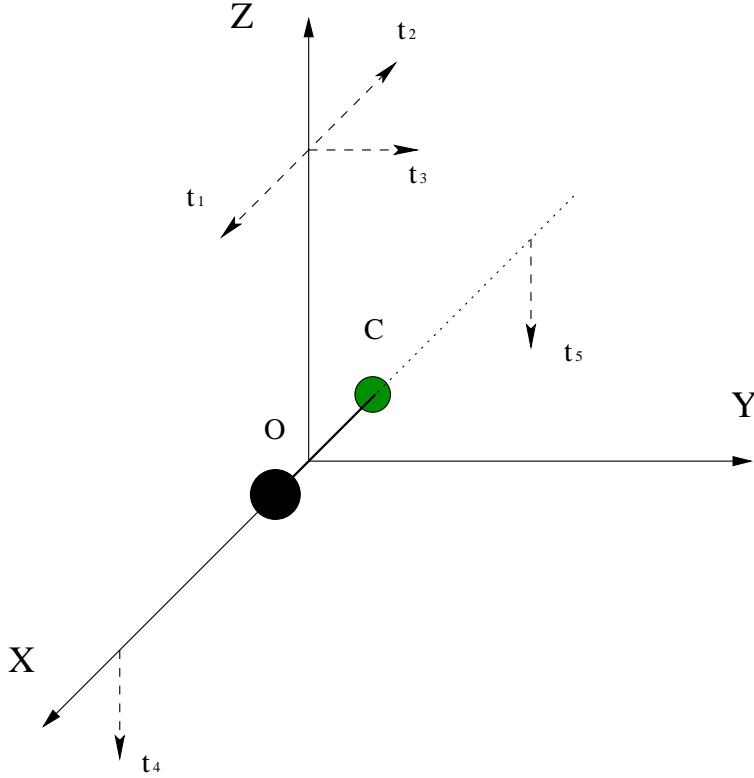


Figura 3.3: trayectorias sobre las cuales se calculan las secciones eficaces, con la molécula de CO situada en el eje X

3.2. Cálculos preliminares.

En esta sección se presentan un conjunto de cálculos de Interacción de Configuraciones Multireferencia (Multi-Reference Configuration Interaction, MRCI), realizados con la finalidad de comprobar la validez de los nuevos métodos IPEM e IPM-SEC. Para la realización de estos cálculos preliminares se ha utilizado el programa MELD (Many Electron Description) [14, 15], un paquete de ejecutables de Química Cuántica flexible que puede realizar desde sencillos cálculos Hartree-fock hasta muy sofisticados cálculos de interacción de configuraciones, como:

- La realización de cálculos multielectrónicos de interacción de configuraciones para la obtención de funciones de onda, acoplamientos y energías moleculares del sistema H_3O^+ .
- El cálculo de energías de estados electrónicos, de gradientes electrónicos y los cuadrupolos requeridos en los nuevos métodos para el cálculo de las correcciones debidas al FTC.
- El cálculo de los orbitales moleculares para las moléculas estudiadas en las distintas geometrías empleadas en este trabajo, con el fin de ajustar los parámetros de los pseudopotenciales que se utilizan en los modelos simplificados.

En este trabajo, se emplea una versión modificada [10, 13] de este programa. El programa MELD comprende los siguientes módulos.

- *SINT*: Calcula las integrales monoelectrónicas y bielectrónicas entre las funciones de base y los elementos de matriz para las propiedades deseadas.
- *SYMTRN*: Transforma las integrales calculadas en orbitales adaptados a la simetría del grupo puntual del sistema (que debe ser una simetría inferior a D_{2h}).
- *USORT*: Ordena las integrales calculadas en bloques dependientes de la representación irreducible.
- *RHFSCF*: Utiliza los bloques del apartado anterior para calcular las funciones de onda del modelo de campo autoconsistente de Hartree-Fock, RHF-SCF para una configuración electrónica dada.

- *MOSIG*: Compara los OM's obtenidos mediante SCF para dos geometrías moleculares distintas y corrige el signo a fin de mantenerlo homogéneo; este paso es imprescindible a la hora de obtener estados electrónicos con signo coherente y que puedan ser empleados automáticamente en los cálculos dinámicos del sistema.
- *TRNXB*: Calcula la matriz de solapamiento entre orbitales moleculares calculados en Q y $Q + \delta Q$, siendo Q la coordenada de una geometría nuclear dada y δ una cantidad pequeña ($\delta Q \simeq 10^{-4}$)
- *SORTIN*: reordena las integrales del apartado anterior como vectores para ser utilizadas por el cálculo de interacción de configuraciones (CI).
- *CISTAR*: Genera el conjunto de configuraciones que se utilizarán en el cálculo CI. También construye la matriz del hamiltoniano.
- *PAGI*: Diagonaliza la matriz obtenida en el módulo anterior, calculando sus autovalores y autovectores. Aunque puede utilizar otros algoritmos, en este trabajo se ha empleado el algoritmo de Givens [16, 17].
- *TMOMB*: Calcula los elementos de matriz del tipo $\langle \Psi_i | O | \Psi_j \rangle$, donde O puede ser cualquiera de los operadores: $x, y, z, x^2, y^2, z^2, xy, xz, d/dx, d/dy, d/dz$. Este módulo, además, calcula los solapamientos entre funciones de onda calculadas en geometrías nucleares diferentes, lo que le permite obtener los acoplamientos dinámicos $\frac{d}{dt}$ mediante diferencias finitas.

3.2.1. Bases de gaussianas: Gaussian Type Orbitals (GTOs).

Normalmente, las funciones electrónicas $\psi_j(\vec{r}, \vec{\rho}, \vec{R})$ se determinan variacionalmente, construyéndose como combinación lineal de un conjunto de funciones de base. De entre las múltiples posibilidades para estas bases (ver [18]), en este trabajo se han empleado funciones gaussianas cartesianas (GTOs) centradas en el núcleo atómico al cual están asociadas (x_j, y_j, z_j) , y que son utilizadas por el programa de trabajo MELD [19]. Estas funciones toman la forma:

$$\varphi_{lmn\alpha}(x, y, z) = N_{lmn\alpha} x^l y^m z^n e^{\alpha((x^2-x_j^2)+(y^2-y_j^2)+(z^2-z_j^2))} \quad (3.13)$$

con

$$N_{lmn\alpha} = \left[\frac{2^{2(l+m+n)+3/2} \alpha^{l+m+n+3/2}}{(2l-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!\pi^{3/2}} \right]^{1/2} \quad (3.14)$$

como constante de normalización.

En el apéndice A se detallan los parámetros de las bases empleadas sobre los átomos de oxígeno, hidrógeno, carbono y helio para los cálculos con MRCI, IPM e IPM-SEC.

3.3. Cálculos *ab initio*.

3.3.1. Método del campo autoconsistente (SCF) de Hartree-Fock

Este método proporciona un conjunto de orbitales moleculares ortonormales con la simetría del grupo puntual de la molécula. En la aproximación de Hartree-Fock restringido (RHF), la función de onda que describe un estado electrónico molecular se expresa mediante un determinante de Slater, producto antisimetrizado de espin-orbitales moleculares de la forma:

$$\psi = ||\varphi_1\bar{\varphi}_1 \cdots \varphi_n\bar{\varphi}_n|| \quad (3.15)$$

donde $2n$ es el número de electrones de la molécula y φ_i son los orbitales moleculares, de espín α cuando no tienen una barra sobre ellos y espín β cuando sí lo llevan. Estos orbitales moleculares SCF son combinaciones lineales de N funciones de base χ_j

$$\varphi_i^{SCF} = \sum_{j=1}^N c_{ij}\chi_j \quad (3.16)$$

donde c_{ij} son los coeficientes de los orbitales moleculares sobre las funciones de base χ_j , determinados de forma variacional minimizando el valor esperado de la energía electrónica total. Imponiendo la condición de que los orbitales resultantes sean ortonormales y tengan la simetría adecuada y resolviendo la ecuación secular:

$$(\mathbf{F} - \epsilon\mathbf{S})\mathbf{C} = 0 \quad (3.17)$$

en la cual \mathbf{S} es la matriz de solapamiento de las funciones de base $S_{ij} = \langle\chi_i|\chi_j\rangle$, \mathbf{C} es la matriz de coeficientes $\{c_{ij}\}$ de los orbitales moleculares resultantes (3.16), y los elementos ϵ_i corresponden a sus energías respectivas. \mathbf{F} es la matriz del operador de Fock en la base φ_i :

$$\hat{F} = \hat{H}_c + \hat{G} \quad (3.18)$$

tal que:

$$H_{c_{ij}} = \langle \chi_i | \hat{H}_c | \chi_j \rangle \quad (3.19)$$

donde \hat{H}_c es un operador monoeléctrico, suma de los operadores de energía cinética y atracción nuclear. Los elementos de la matriz \mathbf{G} del operador \hat{G} , que corresponde a términos de repulsión electrónica, tienen la forma:

$$G_{lm} = \sum_k^n \sum_{p,q}^N c_{pk} c_{qk} \left(2 \int \chi_l(i) \chi_m(i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_p(j) \chi_q(j) d\vec{r}_i d\vec{r}_j - \int \chi_l(i) \chi_q(i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_p(j) \chi_m(j) d\vec{r}_i d\vec{r}_j \right) \quad (3.20)$$

Las matrices de la ecuación (3.17) tienen dimensión $N \times N$, de manera que, al resolver dicha ecuación, se obtienen N funciones monoeléctricas, φ_j de la forma (3.16).

La resolución de la ecuación secular (3.17) se realiza mediante un proceso iterativo en el cual se parte de una función inicial (por ejemplo, con los coeficientes que diagonalizan \hat{H}_c), con la que se calcula \mathbf{F} y se resuelve (3.17), obteniendo un nuevo conjunto de coeficientes c_{ij} que se utilizarán para repetir el proceso hasta alcanzar el grado de convergencia requerido. A este método se le denomina del campo autoconsistente (SCF), pues el operador \hat{G} está contenido en el campo promedio al cual está sometido cada electrón del sistema.

Los n orbitales de menor energía obtenidos corresponden a los orbitales doblemente ocupados del sistema, describiendo los electrones de la molécula en su estado fundamental, mientras que los siguientes orbitales describirían un electrón situado en un orbital molecular no ocupado del sistema (virtual). Esto implica que cada espin-orbital virtual se corresponde con un sistema ficticio de $2n+1$ electrones, en lugar de uno con $2n$, y por tanto la carga nuclear efectiva que notaría un elemento externo al sistema es menor que la que sentiría si tuvieramos un sistema con solo los $2n$ electrones reales (cuyas energías contendrían términos de interacción con $2n-1$ espin-orbitales ocupados, en lugar de con $2n$), característica que hay que tener en cuenta en cálculos dinámicos a fin de seleccionar el número de electrones más adecuado a estos cálculos.

3.3.2. Cálculo de energías y acoplamientos

Cálculo de energías

Se calculan las energías y las funciones de onda ϕ_m de los estados electrónicos mediante el método MRCI, que emplea las configuraciones $\{\psi_j\}$ construidas con los espín-orbitales obtenidos en el cálculo Hartree-Fock. Concretamente, creando productos antisimetrizados de OMs (orbitales moleculares) en una simetría espacial y de espín.

$$\phi_m = \sum_j d_{jm} \psi_j \quad (3.21)$$

cuyos coeficientes d_{jm} se determinan variacionalmente minimizando el funcional de la energía, lo que conduce a la ecuación secular:

$$(\mathbf{H} - \mathbf{E}\mathbf{S})\mathbf{D} = 0 \quad (3.22)$$

con:

$$H_{ij} = \langle \psi_i | \hat{H}_{el} | \psi_j \rangle \quad (3.23)$$

$$S_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle \quad (3.24)$$

y donde \mathbf{H} es la matriz del hamiltoniano electrónico entre las configuraciones, \mathbf{E} es una matriz diagonal cuyos elementos E_{nn} son las energías de cada estado electrónico, \mathbf{S} es la matriz de solapamiento entre configuraciones y \mathbf{D} es la matriz de coeficientes d_{jm} .

Cálculo de acoplamientos

En el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas (2.22) aparecen los acoplamientos dinámicos del sistema:

$$\begin{aligned} & \langle \phi_n(\vec{r}; \vec{R}(t), \vec{\rho}) | -i \frac{\partial}{\partial t} \Big|_{\vec{r}, \vec{\rho}} | \phi_m(\vec{r}; \vec{R}(t), \vec{\rho}) \rangle = \\ & = \langle \phi_n(\vec{r}; \vec{R}(t), \vec{\rho}) | -i \vec{v} \nabla_{\vec{R}} | \phi_m(\vec{r}; \vec{R}(t), \vec{\rho}) \rangle \end{aligned} \quad (3.25)$$

Estos acoplamientos se calculan manteniendo fijas las coordenadas electrónicas \vec{r} y nucleares $\vec{\rho}$ en el sistema de referencia fijo en el laboratorio. Empleando este sistema de referencia el operador gradiente tiene la sencilla forma:

$$\nabla_{\vec{R}} = \frac{\partial}{\partial Z} \hat{Z} \quad (3.26)$$

Dado que el proyectil sigue una trayectoria rectilínea en el eje Z, los términos del gradiente en X e Y son nulos. Por otro lado, los términos de corrección para el FTC (ver 2.3) han tenido que ser redefinidos para el sistema de referencia de laboratorio, obteniéndose una forma más sencilla que la que correspondería si se hubiera empleado el sistema de referencia molecular (ver apéndice D).

El cálculo de los acoplamientos 3.25 se realiza de forma aproximada a partir de solapamientos desplazados [34]:

$$\langle \phi_p | \frac{\partial}{\partial Z} \Big|_{\vec{r}} | \phi_q \rangle \simeq \frac{1}{\delta Z} \langle \phi_p(\vec{r}; \vec{R}, \vec{\rho}) | \phi_q(\vec{r}; \vec{R} + \delta Z, \vec{\rho}) \rangle \quad (3.27)$$

donde

$$\langle \phi_p(\vec{r}; \vec{R}, \vec{\rho}) | \phi_q(\vec{r}; \vec{R} + \delta Z, \vec{\rho}) \rangle = \frac{1}{n} \text{Tr}(P_{pq} S^*) \quad (3.28)$$

y donde la matriz S^* , que se corresponde con los solapamientos desplazados entre OMs-SCF, toma los valores:

$$S^* = \begin{cases} S_{ii}^* = 1, 0 \\ S_{ij}^* = \langle \varphi_i^{SCF}(R) | \varphi_j^{SCF}(R + \delta Z) \rangle \end{cases} \quad (3.29)$$

siendo

$$(P_{pq})_{ij} = \sum_{kl} b_{kp}(R) b_{lq}(R + \delta Z) \delta_{ik} \delta_{jl} \quad (3.30)$$

la matriz densidad de transición entre estados, donde (k, l) denotan configuraciones y n es el número de electrones.

Los elementos de la matriz S^* (3.29) se calculan de manera semianalítica:

$$(S^*)_{ij} = \sum_{rs} [c_{ri}(R) S_{rs} c_{sj}(R + \delta Z)] + \delta \left[c_{ri}(R) \langle \chi_r | \vec{\lambda}_\beta \cdot \nabla | \chi_s \rangle c_{sj}(R) \right] \quad (3.31)$$

con

$$\vec{\lambda}_\beta = \frac{\partial \vec{r}_\beta}{\partial Z} \Big|_{\vec{r}} \quad (3.32)$$

el coeficiente que traslada el origen de cálculo al punto donde se encuentran las funciones de base, siendo preciso únicamente realizar cálculos en \vec{R} y $\vec{R} + \delta Z$, y elementos de matriz del gradiente electrónico [9].

3.4. Nuevos métodos

En los siguientes apartados, se explican los dos métodos desarrollados y aplicados en esta tesis, el IPFM y el IPM-SEC.

Si bien con el método *ab initio* previamente mostrado es posible llegar a obtener resultados moleculares y dinámicos, la cantidad de cálculos estáticos y dinámicos, incluyendo un gran número de estados, además de energías y acoplamientos, hacen que aplicar este método a todo tipo de trayectorias nucleares, geometrías de la molécula blanco y configuraciones electrónicas (dobles excitaciones, excitación y captura...) requiera una cantidad excesiva de tiempo de cálculo; en el caso de $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$, el cálculo de un único tipo de trayectoria con unos pocos parámetros de impacto mediante este método requiere de más de un mes de uso de recursos informáticos incluso con modelos de CPU recientes, lo que lo hace impracticable. Con los nuevos métodos, el cálculo de un único tipo de trayectoria con un mayor número de parámetros de impacto requiere de un tiempo de cálculo, con los mismos modelos de CPU, de entre 5 horas y 5 días, dependiendo del número de configuraciones a considerar.

Sin embargo, el motivo más importante que nos ha impulsado a emplear los nuevos métodos en vez los habituales métodos *ab-initio*, basados en desarrollos sobre estados moleculares adiabáticos, ha sido la previsible aparición de numerosas *intersecciones cónicas* (I.C), puntos de la trayectoria sin saltos de energía $\Delta_{ij} = 0$, donde los acoplamientos dinámicos entre estados *ab initio* adiabáticos divergen. Si bien en cálculos previos con el sistema H_2 fue posible regularizar estos acoplamientos, esta regularización requirió de la inclusión de nuevos estados diabáticos; algo que, al tratar con la molécula de agua, con cuatro tipos de simetría distintos, sería difícilmente realizable en la práctica. Por tanto, a fin de simplificar el tratamiento de la colisión de un ión con la molécula blanco, hemos desarrollado dos métodos, basados en la idea de estados tipo *Valence-bond* que simplifican considerablemente el tratamiento teórico y cuya implementación y estudio forman el cuerpo principal de esta tesis.

Los métodos implementados (IPEM e IPM-SEC) hacen uso de un pseudopotencial modelo tricéntrico, que reduce la complejidad del sistema al tratamiento de un solo electrón activo para, posteriormente, construir un conjunto de orbitales moleculares ‘asintóticos’, cuyos coeficientes se emplearán para generar los estados u orbitales moleculares “asintóticamente congelados”, evitando con ello la aparición de divergencias en las I. C., o regiones de transición preferente. El empleo de pseudopotenciales permite trabajar con un solo electrón activo, siguiendo un trabajo anterior de nuestro grupo con el sistema $\text{N}^{5+} + \text{H}_2$ [22]. Esta simplificación permite evitar el cálculo de numerosas integrales bielectrónicas, reduciendo el tiempo de cálculo al precio de hacer necesaria una posterior interpretación multielectrónica, ya sea en las probabilidades (Método IPEM) o en el hamiltoniano (método IPM-SEC).

Los nuevos métodos no son capaces de reproducir adecuadamente el apan-

tallamiento que produce el electrón al saltar del blanco al ión proyectil; por esto, al construir configuraciones multielectrónicas, no sería apropiado incluir configuraciones que impliquen doble captura, aunque sí permiten aventurar la inclusión de otros estados de doble transición electrónica.

3.4.1. Potenciales modelo

El sistema $A^{q+} + B$, donde B es la molécula blanco, puede describirse mediante la función de onda dinámica monoelectrónica $\Psi(\vec{r}; \vec{\rho}, b, t)$, solución de la ecuación iconal, $\left(h_{\text{ef}} - i\frac{\partial}{\partial t}\right)|_{\vec{r}, \vec{\rho}}\Psi(\vec{r}; \vec{\rho}, b, t) = 0$, siendo el hamiltoniano efectivo:

$$h_{\text{ef}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_p + V_{\text{ef}} \quad (3.33)$$

en el cual V_p es el potencial que representa al proyectil (Coulombiano en el caso del protón, pseudopotencial para el ión C^{2+}) y V_{ef} es el pseudopotencial del blanco.

Base GTOs para IPeM e IPM-SEC

La reducción del coste de cálculo en los nuevos métodos, nos permitió emplear una base para el átomo de oxígeno notablemente mejor a la usada en nuestros cálculos *ab initio* preliminares, y que reproduce con una mejor precisión las diferencias de energía experimentales [28] de los distintos niveles electrónicos hasta $n = 3$ e incluso algunos para $n = 4$ y $n = 5$ del átomo de oxígeno, como se muestra en la tabla 3.2. Para desarrollar esta base, se escogieron los exponentes α de la ecuación (3.14) con el fin de optimizar la diferencia de energía entre orbitales, diagonalizando posteriormente el hamiltoniano del sistema atómico. Esta base para el oxígeno esta construida a partir de [16s, 12p, 8d y 3f] gaussianas primitivas, transformadas a (7s, 6p, 5d, 2f) gaussianas contraídas (ver apéndice A).

Respecto a las bases empleadas para los átomos de hidrógeno, en este caso se distinguió entre los dos pertenecientes a la molécula de agua, y el protón proyectil. Para el proyectil se utilizó la base utilizada en los cálculos *ab initio* construida con (7s,5p) \rightarrow [5s,3p], mientras que para los dos hidrógenos pertenecientes a la molécula de agua se empleó la desarrollada por Widmark et al. [27] construida con (8s,4p) \rightarrow [3s,2p] (vease apéndice A). La primera base reproduce muy bien las energías electrónicas para el hidrógeno proyectil hasta $n=2$ y el 3s de $n=3$, mientras que la segunda, aunque representa peor las energías a partir de los orbitales 2p, añade una mayor flexibilidad a la base

Configuración	Término	ΔE (Cálculo)	ΔE (Experimental)
$2s^2 2p^4$	3P	0.0000	0.0000
$2s^2 2p^3(^4S^0)3s$	$^3S^0$	0.3445	0.3499
$2s^2 2p^3(^4S^0)3p$	3P	0.3987	0.40383
$2s^2 2p^3(^4S^0)4s$	$^3S^0$	0.4306	0.4383
$2s^2 2p^3(^4S^0)3d$	$^3D^0$	0.4455	0.4442
$2s^2 2p^3(^4S^0)4p$	3P	0.4463	0.4542
$2s^2 2p^3(^2D^0)3s$	$^3D^0$	0.4617	0.4609
$2s^2 2p^3(^4S^0)5s$	$^3S^0$	0.4628	0.4666

Cuadro 3.2: Comparación entre las diferencias de energía, respecto al estado fundamental, de los estados excitados del átomo de oxígeno; calculadas mediante el método MRCI y las experimentales [43] (en unidades atómicas).

del agua, necesaria para reproducir adecuadamente los orbitales moleculares de esta molécula.

3.4.2. Potenciales modelo en MELD.

Los potenciales modelo de apantallamiento permiten describir una distribución electrónica con simetría esférica en torno a un único núcleo, pudiendo tomar la forma [21]:

$$V_{\text{ef}} = -\frac{Z - N_c}{r} - \frac{N_c}{r}(1 + \alpha r)e^{-2\alpha r} \quad (3.34)$$

donde ahora α es un parámetro ajustable, Z es la carga nuclear y N_c es el número de electrones del sistema representados por el potencial. Este es un tipo de potencial sencillo y que posee una fácil adaptación a distintos tipos de sistemas. Con este tipo de potencial se puede, si es necesario, describir el proyectil (A^{q+}), o cada uno de los átomos de la molécula mediante pseudopotenciales l -dependientes, ajustando el parámetro α para cada distinto valor de l .

En concreto, el programa MELD nos permite emplear potenciales de la forma [15]:

$$V_{\text{ef}}(r) = V_{L+1}(r) + \sum_{l=0}^L \sum_{m=-l}^l |lm\rangle [V_l(r) - V_{L+1}(r)] \langle lm| \quad (3.35)$$

donde $V_l(r)$ puede desarrollarse en serie de Gaussianas:

$$V_l = \frac{N_c}{r} + r^{-2} \sum_j d_{jl} r^{n_j} e^{-\xi_j r^2} \quad (3.36)$$

con $n_j \geq 0$.

Se ha trabajado con este tipo de pseudopotenciales para representar las moléculas de agua y monóxido de carbono, junto al ión C^{2+} , centrando uno de estos pseudopotenciales en cada núcleo. Se han empleado potenciales de tipo Coulombiano para representar el proyectil en los sistemas $H^+ + H_2O$ y $He^{2+} + H_2O$.

Pseudopotenciales para los sistemas H_3O^+ y $He^{2+} + H_2O$

En el estado electrónico fundamental de la molécula de agua, los cinco orbitales moleculares de más baja energía se encuentran doblemente ocupados. La energía de ionización para el orbital más profundo de la molécula de agua, casi equivalente a un orbital 1s del átomo de oxígeno es de $-20,56605$ u.a. que, al compararla con la del segundo orbital de más baja energía, de $-1,35561$ u.a., justifica que se haya impedido, como aproximación, las transiciones desde el primer orbital. Sin embargo, sí se permite que los electrones del resto de estos orbitales puedan saltar al proyectil, a un orbital de mayor energía del agua no ocupado para dar lugar a un estado excitado de la molécula, o al continuo electrónico (de energía). Se han empleado las energías de ionización SCF de cada uno de estos orbitales para ajustar, buscando una optimización del valor de estas energías mediante el método de mínimos cuadrados, los parámetros de los potenciales modelo.

El potencial tricéntrico empleado para la molécula de agua tiene la forma:

$$V_{H_2O^+}(r_O, r_{H_1}, r_{H_2}) = V_O(r_O) + V_H(r_{H_1}) + V_H(r_{H_2}) \quad (3.37)$$

con

$$V_O(\alpha, \beta) = -\frac{8 - N_O}{r_O} - \frac{N_O}{r_O} (1 + \alpha_O r_O) e^{-2\alpha_O r_O} |s \rangle \langle s| - \frac{N_O}{r_O} (1 + \beta r_O) e^{-2\beta r_O} [1 - |s \rangle \langle s|] \quad (3.38)$$

$$V_H(\alpha) = -\frac{1 - N_H}{r_H} - \frac{N_H}{r_H} (1 + \alpha_H r_H) e^{-2\alpha_H r_H} \quad (3.39)$$

y donde $\alpha_O = 1,48$, $\beta = 1,60$, $N_O = 7,162$, $N_H = (9 - N_O)/2$ y $\alpha_H = 0,665$.

Pseudopotenciales para el sistema CO + C²⁺

En el caso de la molécula de monóxido de carbono, los siete orbitales moleculares de más baja energía se encuentran doblemente ocupados. Al igual que en el caso de la molécula de agua, se han impedido las transiciones desde los dos orbitales moleculares de menor energía de la molécula, casi equivalentes a los orbitales 1s de oxígeno y 1s de carbono. En este sistema, la molécula de CO se ha representado mediante un potencial bicéntrico con la forma:

$$V_{\text{CO}}(r_{\text{O}}, r_{\text{C}}) = V_{\text{O}}(r_{\text{O}}) + V_{\text{C}}(r_{\text{C}}) \quad (3.40)$$

con

$$V_{\text{O}} = -\frac{8 - N_{\text{O}}}{r_{\text{O}}} - \frac{N_{\text{O}}}{r_{\text{O}}}(1 + \alpha_{\text{O}}r_{\text{O}})e^{-2\alpha_{\text{O}}r_{\text{O}}}|s \rangle \langle s| - \frac{N_{\text{O}}}{r_{\text{O}}}(1 + \beta_{\text{O}}r_{\text{O}})e^{-2\beta_{\text{O}}r_{\text{O}}}[1 - |s \rangle \langle s|] \quad (3.41)$$

$$V_{\text{C}} = -\frac{6 - N_{\text{C}}}{r_{\text{C}}} - \frac{N_{\text{C}}}{r_{\text{C}}}(1 + \alpha_{\text{C}}r_{\text{C}})e^{-2\alpha_{\text{C}}r_{\text{C}}}|s \rangle \langle s| - \frac{N_{\text{C}}}{r_{\text{C}}}(1 + \beta_{\text{C}}r_{\text{C}})e^{-2\beta_{\text{C}}r_{\text{C}}}[1 - |s \rangle \langle s|] \quad (3.42)$$

$$(3.43)$$

Además, para este sistema también se ha representado el proyectil C²⁺ mediante un pseudopotencial monocéntrico con la forma:

$$V_{\text{C}^{2+}} = -\frac{6 - N_{\text{C}^{2+}}}{r_{\text{C}^{2+}}} - \frac{N_{\text{C}^{2+}}}{r_{\text{C}^{2+}}}(1 + \alpha_{\text{C}^{2+}}r_{\text{C}^{2+}})e^{-2\alpha_{\text{C}^{2+}}r_{\text{C}^{2+}}}|s \rangle \langle s| - \frac{N_{\text{C}^{2+}}}{r_{\text{C}^{2+}}}(1 + \beta_{\text{C}^{2+}}r_{\text{C}^{2+}})e^{-2\beta_{\text{C}^{2+}}r_{\text{C}^{2+}}}[1 - |s \rangle \langle s|] \quad (3.44)$$

$$(3.45)$$

donde $\alpha_{\text{O}} = 1,501$, $\beta_{\text{O}} = 1,503$, $\alpha_{\text{C}} = 0,850$, $\beta_{\text{C}} = 1,020$, $N_{\text{O}} = 7,609$, $N_{\text{C}} = (13 - N_{\text{O}}) = 5,391$, $\alpha_{\text{C}^{2+}} = 0,963$, $\beta_{\text{C}^{2+}} = 1,451$ y $N_{\text{C}^{2+}} = 4$.

3.4.3. Ajustes de estados por energías de ionización.

Para hallar los parámetros que definen los pseudopotenciales anteriores, se ha realizado un ajuste simultáneo a la diferencia de energía entre los orbitales moleculares ocupados y las energías de fotoionización experimentales de la

molécula. Las energías de los orbitales moleculares ocupados dependen de los parámetros α , β , N_c ...

Una vez ajustado el parámetro α de la ecuación (3.34) describimos la función exponencial $e^{-2\alpha r}$ por medio de seis funciones gaussianas $e^{-\xi_j r^2}$, que es la forma implementada en (3.35) y (3.36).

En el apéndice B se muestran los valores de los parámetros obtenidos para la molécula de monóxido de carbono, el ión C^{2+} y la molécula de agua en los cálculos realizados para simular la aproximación súbita y en la aproximación Frank-Condon.

3.4.4. Método de Orbitales Moleculares Asintóticos (Asymptotic Molecular Orbitals, AMO)

A partir de los potenciales modelo introducidos en MELD (3.34) se definen, a lo largo de las distintas trayectorias del proyectil \vec{v} , un conjunto de funciones de onda monoelectrónicas $\phi_i(\vec{r}, R(t))$ solución de:

$$h^m \phi_i = E_j^m \phi_i \quad (3.46)$$

con $h^m = T + V_{\text{mod}}$, donde V_{mod} es el potencial definido en la sección 3.4.2, y se obtienen todos los parámetros necesarios para los cálculos posteriores, energías, gradientes electrónicos, dipolos y cuadrupolos, necesarios para calcular las correcciones debidas al Factor de Traslación Común (2.25-2.30).

A una distancia suficientemente grande, $R_a = 300$ u.a., resolvemos la ecuación (3.46) para encontrar los orbitales moleculares “asintóticos” a todas las distancias R , como:

$$\varphi_i(\vec{r}; \vec{R}_a) = \sum_{j=1}^N c_{ij}(R_a) \chi_j(\vec{r}; \vec{R}_a) \quad (3.47)$$

A esta distancia “asintótica” (R_a), se asume que los orbitales moleculares con energía positiva respecto de los sistemas de referencia móviles del blanco y del proyectil producen una discretización del continuo de ionización. Los orbitales con energías negativas situados en el blanco representan estados de excitación electrónica del blanco o son orbitales fundamentales doblemente ocupados de este. Los orbitales con energía negativa situados en el proyectil representan los estados de captura o, en el caso de iones con orbitales ocupados, los orbitales ocupados de este (en esta tesis, el $C^{2+}(1s^2, 2s^2)$ mantiene doblemente ocupados sus orbitales $1s$ y $2s$). Los coeficientes $c_{ij}(R_a)$ son utilizados a cualquier otra distancia blanco-proyectil \vec{R} para generar orbitales moleculares “asintóticamente congelados” de la forma:

$$\varphi_{ia}(\vec{r}; \vec{R}) = \sum_{j=1}^N c_{ij}(R_a) \chi_j(\vec{r}; \vec{R}) \quad (3.48)$$

3.4.5. Creación de configuraciones en IPM-SEC

Tras el cálculo de las matrices monoelectrónicas mediante el método AMO, el método IPM-SEC estudia las interacciones blanco-molécula desde un punto de vista multielectrónico. En este método, la matriz del hamiltoniano es sustituida por una matriz aproximada H^{conf} de forma que:

$$H^{\text{conf}} \simeq \sum_j^{2n} h_j^m \quad (3.49)$$

A partir de las funciones monoelectrónicas φ_{ia} , se puede construir una base de configuraciones multielectrónicas $\{\Psi_i\}$ mediante un producto antisimetrizado a partir del hamiltoniano (3.49) [24] con la forma:

$$\Psi_{1a} = ||\varphi_{1a}\bar{\varphi}_{1a}\dots\varphi_{na}\bar{\varphi}_{na}|| \quad \text{canal de entrada} \quad (3.50)$$

$$\begin{aligned} \Psi_{ia} = & ||\varphi_{1a}\bar{\varphi}_{1a}\dots\varphi_{ka}\bar{\varphi}_{la}\dots\varphi_{na}\bar{\varphi}_{na}|| + \\ & + ||\varphi_{1a}\bar{\varphi}_{1a}\dots\varphi_{la}\bar{\varphi}_{ka}\dots\varphi_{na}\bar{\varphi}_{na}|| \quad \text{canales de salida} \end{aligned} \quad (3.51)$$

Una vez obtenidas las matrices del hamiltoniano $\mathbf{H}^{\text{conf}} = \langle \Psi_i | \hat{H}^{\text{conf}} | \Psi_j \rangle$ y de los solapamientos $\mathbf{S}^{\text{conf}} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle$, la resolución de la ecuación dependiente del tiempo

$$\left[\hat{H}^{\text{conf}} - i \frac{\partial}{\partial t} \right] \Psi = 0 \quad (3.52)$$

conduce a un sistema de ecuaciones similar a (2.22), cuya integración a lo largo de las distintas trayectorias proporciona los coeficientes $c_i(t)$ que permiten construir la función de onda de la colisión

$$\Phi(\vec{r}; t) = \sum_i c_i(t) \Psi_{ia} \exp \left[-i \int_0^t dt' \Lambda_i \right] \quad (3.53)$$

donde las fases $\Lambda_i = (\mathbf{S}^{\text{conf}-1} \mathbf{H}^{\text{conf}})_{ii}$. Las probabilidades de transición son, directamente:

$$|\langle \Phi | \Phi_i \rangle|^2 = |c_i(\infty)|^2 = P_i \quad (3.54)$$

H ₂ O (equilibrio)		
k	caracter	Energía (u.a.)
2	2a ₁	-1.35561
3	1b ₂	-0.72067
4	3a ₁	-0.58818
5	1b ₁	-0.51381

Cuadro 3.3: Carácter y energías de los orbitales moleculares de valencia calculados mediante el método SCF para la molécula de agua.

Cálculos con agua

En el caso de colisiones con la molécula agua, creamos un conjunto de configuraciones (n_{conf}) cuyo número total depende del número total de orbitales (n_{orb}) desde o hacia los cuales se puede producir una transición ($n_{\text{conf}} = ((n_{\text{orb}} - 5) \cdot 4 + 1)$), donde 5 es el número de orbitales doblemente ocupados del agua y 4 es el número de orbitales de valencia de dicha molécula.

El producto antisimetrizado de la configuración de entrada ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$) es:

$$\Psi_1 = ||\varphi_1\bar{\varphi}_1\dots\varphi_5\bar{\varphi}_5|| \quad \text{canal de entrada} \quad (3.55)$$

Para el caso de las configuraciones de excitación o captura, se han permitido las transiciones desde los 4 orbitales moleculares fundamentales de valencia (2a₁, 1b₂, 3a₁ y 1b₁) de la molécula de agua. Se ha congelado el orbital de energía más baja 1a₁, impidiendo las transiciones desde dicho orbital al suponer que la influencia sobre la dinámica del sistema de dichas transiciones, a las energías tratadas, será despreciable. El producto antisimetrizado para las configuraciones de salida ($\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}$, $\text{H}_2\text{O}^* + \text{H}^+$ o $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}^+$) viene dado por:

$$\Psi_i = ||\varphi_1\bar{\varphi}_1\dots\varphi_k\bar{\varphi}_l\dots\varphi_5\bar{\varphi}_5|| + ||\varphi_1\bar{\varphi}_1\dots\varphi_l\bar{\varphi}_k\dots\varphi_5\bar{\varphi}_5|| \quad \text{canales de salida} \quad (3.56)$$

con $l \geq 6 \dots$ y $k = 2, \dots, 5$. En este trabajo se han hecho cálculos con entre 1 y 37 orbitales moleculares (φ_i) de captura o excitación, que han dado lugar a entre 5 y 129 configuraciones de salida totales.

Los orbitales moleculares del agua desde los cuales se permite saltar al electrón vienen descritos en la tabla 3.3, suponiendo la molécula en el plano XZ.

Cálculos con monóxido de carbono

En el caso de las configuraciones para el sistema $\text{CO} + \text{C}^{2+}$, se escogen como orbitales “congelados” los dos orbitales de más baja energía de la molécula de CO y los dos orbitales de más baja energía del ión C^{2+} ($1s^2 2s^2$), suponiendo que no van a aparecer transiciones de importancia desde estos orbitales. En este caso, nos encontramos con el hecho de que los tres orbitales 2p de captura del ion C^{2+} tienen una energía de $-0,86462$, más baja que los orbitales con $10 \leq k \leq 12$ ocupados de la molécula de CO (ver tabla 3.4). El conjunto de configuraciones (n_{conf}) creadas a partir de los orbitales (n_{orb}) desde o hacia los cuales se puede producir una transición viene dado por $n_{\text{conf}} = (n_{\text{orb}} - 9) \cdot 5 + 1$, donde 9 es el número de orbitales doblemente ocupados de la molécula de monóxido de carbono junto a los del ión C^{2+} , y 5 es el número de orbitales de valencia de la molécula de CO.

El producto antisimetrizado de la configuración de entrada ($\text{CO} + \text{C}^{2+}$) es:

$$\Psi_1 = ||\varphi_1\bar{\varphi}_1\cdots\varphi_5\bar{\varphi}_5\varphi_9\bar{\varphi}_9\cdots\varphi_{12}\bar{\varphi}_{12}|| \quad \text{canal de entrada} \quad (3.57)$$

Se han permitido transiciones desde los 5 orbitales moleculares de valencia de energía más alta de la molécula de CO. Resultando un conjunto de productos antisimetrizados para las configuraciones de salida ($\text{CO}^+ + \text{C}^+$, $\text{CO}^* + \text{C}^{2+}$ o $\text{CO}^+ + \text{C}^+$) dados por:

$$\begin{aligned} \Psi_i = & ||\varphi_1\bar{\varphi}_1\cdots\varphi_k\bar{\varphi}_l\cdots\varphi_{12}\bar{\varphi}_{12}|| + \\ & + ||\varphi_1\bar{\varphi}_1\cdots\varphi_l\bar{\varphi}_k\cdots\varphi_{12}\bar{\varphi}_{12}|| \quad \text{canales de salida} \end{aligned} \quad (3.58)$$

donde $6 \leq l \leq 9$, $l \geq 13 \dots$ y $k = 5, 10 \leq k \leq 12$ (correspondientes a los orbitales del nivel de energía 2l del proyectil). En este trabajo se han hecho cálculos con un número de orbitales moleculares de captura o excitación de entre 3 y 14, que han dado lugar a un total de entre 16 y 71 configuraciones de salida.

Los orbitales moleculares de la molécula de CO desde los cuales se permite la transición de un electrón se describen en la tabla 3.4.

3.4.6. Cálculo de probabilidades de transición

Método IPEM

Tras realizar el cálculo de las matrices \mathbf{h} y \mathbf{s} monoeléctricas y los dipolos y cuadrupolos mediante el método AMO, se calculan las probabilidades

CO		
k	Etiqueta	Energía (u.a.)
5	σ_{2s}	-1.51851
9	σ_{2s}^*	-0.80409
10	π_{2p_y}	-0.63840
11	π_{2p_x}	-0.63838
12	σ_{2p_z}	-0.55544

Cuadro 3.4: Carácter y energías de los orbitales moleculares de valencia calculados mediante el método SCF para la molécula de monóxido de carbono.

monoelectrónicas de captura electrónica ($p_j^{k,\text{sec}}$) e ionización ($p_j^{k,\text{ion}}$) para cada trayectoria k :

$$p_j^{k,\text{sec}}(b, E) = \sum_i p_{ij}^{k,\text{sec}} \quad ; \quad p_j^{k,\text{ion}}(b, E) = \sum_i p_{ij}^{k,\text{ion}} \quad (3.59)$$

Existen diversos métodos para calcular las probabilidades de procesos multielectrónicos a partir de las correspondientes probabilidades monoelectrónicas. Uno de ellos es el Independent Particle Model (IPM) [32], que provee de una vía relativamente simple de obtener buenos resultados para sistemas complejos, simplificando el análisis de la dinámica de colisión, pero que presenta dos importantes limitaciones.

1. Las probabilidades de transición para cada canal se calculan empleando el mismo potencial para todos los electrones equivalentes.
2. No es posible tener en cuenta sistemas donde los efectos dinámicos de correlación son tan importantes como los efectos sin correlación, es necesario realizar modificaciones *ad-hoc* para ello.

Basicamente, la asunción de que los electrones son independientes es, en ciertos sistemas, poco realista.

Una alternativa al método IPM es el método de eventos independientes (IEVM) [40, 41] para calcular las probabilidades de transición multielectrónicas. En el método IEVM se asume que un proceso determinado es una sucesión de varios eventos independientes. Esta interpretación permite que las transiciones electrónicas sean tratadas de manera que la unitariedad pueda ser impuesta consistentemente para todo el sistema de colisión. Así, las probabilidades multielectrónicas vienen dadas por:

$$P^{k,\text{SEC}}(b, E) = 2 \sum_j p_j^{k,\text{sec}} (1 - p_j^{k,\text{ion}} - p_j^{k,\text{sec}}) \quad (3.60)$$

$$P^{k,\text{ION}}(b, E) = 2 \sum_j p_j^{k,\text{ion}} (1 - p_j^{k,\text{ion}} - p_j^{k,\text{sec}}) \quad (3.61)$$

Método IPM-SEC

Una vez realizado el cálculo de las matrices \mathbf{H} , \mathbf{S} y de las correcciones FTC multielectrónicas, se calculan directamente las probabilidades de transición de una configuración a otra, quedando la probabilidad $|a_j|^2$ de captura o excitación simple como:

$$P^{k,\text{SEC}}(b, E) = \sum_i P_i^k \quad (3.62)$$

$$P^{l,\text{SEE}}(b, E) = \sum_j P_j^l \quad (3.63)$$

y las secciones eficaces se calculan mediante la simple integración de la ecuación (3.2)

Capítulo 4

Resultados moleculares para los sistemas H_2O y H_3O^+ .

4.1. Estimación de la validez de los nuevos métodos, comparación con métodos *ab-initio*

Para comprobar la validez de los nuevos métodos contrastamos algunos resultados estructurales IPM-SEC con los obtenidos mediante el método variacional MRCI. Dadas sus distintas naturalezas, hemos comparado las diferencias de energías halladas entre distintos estados multielectrónicos, y las probabilidades de transición para un mismo conjunto de trayectorias.

Estos cálculos se realizaron empleando la trayectoria t_1 , mostrada en la figura 3.2, para varios parametros de impacto. En la figura 4.1 se comparan las diferencias de energía entre el estado multielectrónico fundamental, y dos estados multielectrónicos de captura al proyectil. Es de esperar que estas diferencias de energías muestren una tendencia equivalente en las regiones donde el proyectil se encuentra cerca del blanco y que, además, presenten valores muy parecidos a distancias asintóticas. Estas predicciones pueden corroborarse en la figura 4.1, que muestra un buen ajuste asintótico para la transición del orbital $3a_1$ del agua al orbital $1s$ del protón proyectil, al igual que para la segunda transición desde el orbital $1b_2$, lo que su pone un resultado satisfactorio para esta prueba. Es de notar que la diferencia que se observa entre ambos métodos para la segunda transición en las gráficas de la figura 4.1 en la región asintótica, aunque no sea evidente a simple vista, es la misma para ambos parámetros de impacto, y tiene el mismo valor de $\sim 7.1 \times 10^{-3} E_h$. Esta misma diferencia de energía también aparece en otros

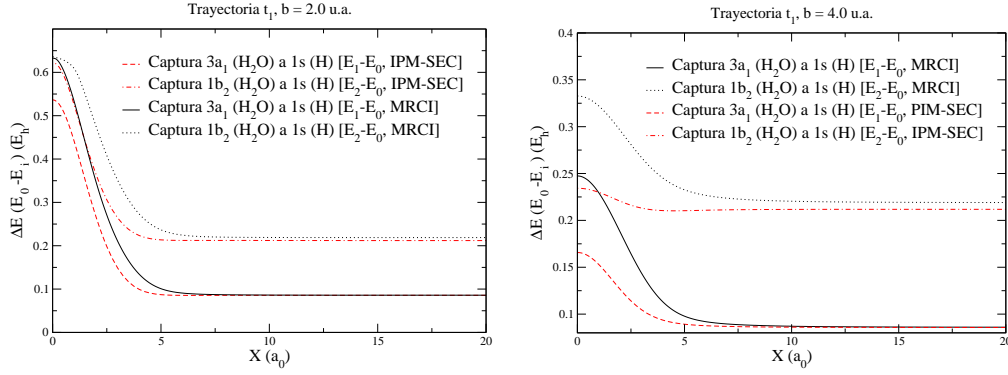


Figura 4.1: Diferencias de energías multielectrónicas obtenidas con los métodos MRCI e IPM-SEC entre el estado fundamental y dos estados de captura del sistema H_3O^+ para parámetros de impacto $b = 2 a_0$ y $b = 4 a_0$ en función de la coordenada $X = vt$.

parámetros de impacto.

La segunda prueba realizada consistió en comparar las probabilidades de transición obtenidas mediante el método MRCI y el IPM-SEC a lo largo distintas trayectorias. En la figura (4.2) se muestra la comparación entre las probabilidades de transición $bP(b)$ para captura a $\text{H}(1s)$ desde diversos orbitales moleculares de valencia, calculadas en la trayectoria t_1 con una velocidad de colisión de 0.4 u.a. (0.4 u.a. ~ 4 keV/amu), velocidad en torno a la cual se espera ocurran los principales procesos de transición. En ambos casos, se permitieron sólo transiciones sencillas al orbital 1s del protón proyectil y, como se puede comprobar, la forma de las curvas y el área que delimita cada una de ellas es muy similar en ambos casos, proporcionando otra prueba sobre el adecuado comportamiento del método IPM-SEC.

4.2. Simulando la aproximación súbita

De cara a mejorar los resultados obtenidos dentro de la aproximación Franck-Condon, hemos realizado una implementación (aproximada) de la aproximación súbita. Por ello, realizamos un conjunto de cálculos MRCI sobre tres modos de simetría de vibración de la molécula de agua, obteniendo las superficies de potencial necesarias para calcular sus funciones de onda vibracionales.

Los tres modos de simetría de vibración de la molécula de agua considerados fueron:

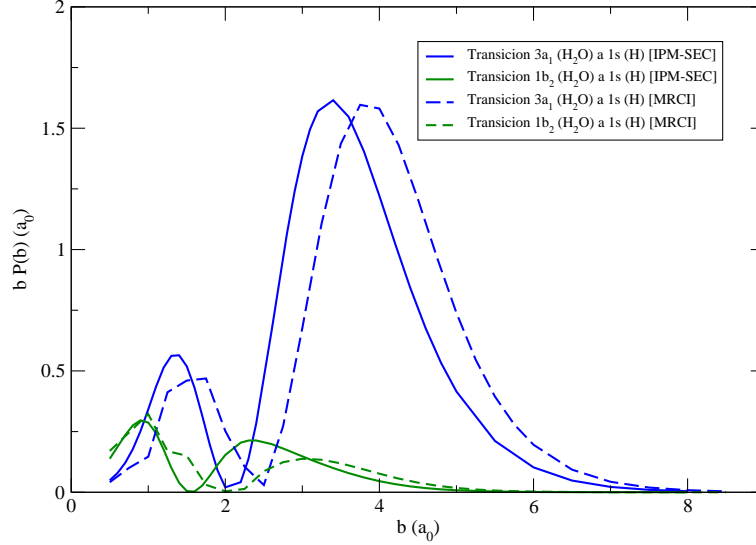


Figura 4.2: Comparación entre las probabilidades de transición en función del parámetro de impacto b obtenidas mediante los métodos MRCI e IPM-SEC para una velocidad de 0.4 u.a. siguiendo la trayectoria t_1

1. A_1 de tensión simétrico: ambos átomos de hidrógeno se acercan o alejan del átomo de oxígeno al mismo tiempo.
2. A_1 angular: los átomos de hidrógeno se mantienen a la misma distancia del átomo de oxígeno, pero varía la distancia entre ellos (cambia el ángulo $\text{H}\hat{\text{O}}\text{H}$).
3. B_2 de tensión asimétrico: un átomo de hidrógeno se acerca al oxígeno, mientras que el otro se aleja de éste.

El primer paso tras el cálculo de las superficies de potencial fué buscar potenciales analíticos que ajustaran correctamente a las energías calculadas para el nivel electrónico fundamental. En el caso de los modos A_1 de tensión simétrico y angular, encontramos que un potencial de tipo Morse [35] se ajustaba bien en las regiones de mayor interés, mientras que para el modo A_2 de tensión asimétrico el mejor ajuste lo daba un potencial cuártico par. Los potenciales de tipo Morse tienen soluciones analíticas en forma de polinomios de Laguerre [49]; sin embargo, no ocurre lo mismo con el potencial cuártico, cuya solución debe ser calculada numéricamente.

Finalmente, aunque el desarrollo explícito en funciones vibroelectrónicas hubiera dotado de una mayor profundidad a los nuevos métodos, consideramos que su inclusión dentro de éstos sería bastante difícil de llevar a cabo,

consumiendo una gran cantidad de tiempo en el proceso y saliendo del tema básico de nuestro trabajo. Por tanto, buscamos otro camino para incluir la aproximación súbita en los métodos desarrollados.

Para realizar esta implementación, nos basamos en los cálculos MRCI y los ajustes ya realizados sobre las curvas de energía de los modos de simetría. Además, realizamos un nuevo ajuste, a potenciales de tipo armónico, de las superficies de energía potencial calculadas en cada uno de los modos de simetría.

Así, empleamos los potenciales Morse y cuartico obtenidos a partir de las superficies de energía potencial de los tres modos de simetría para calcular las energías de diversas geometrías posibles de la molécula de agua en su estado vibroelectrónico fundamental ($E \simeq E_{\text{eq}} + \Delta E$, donde E_{eq} es la energía de la molécula en su geometría de equilibrio), y los potenciales armónicos para evaluar la función vibracional χ_{vibr} y, a partir de $|\chi_{\text{vibr}}|^2$, las probabilidades de que la molécula se encuentre en dicha geometría durante la colisión [50], incluyendo la geometría de equilibrio. Se escogieron seis geometrías (aparte de la de equilibrio) cuyas energías se ajustaran lo máximo posible a la energía del estado de vibración fundamental del agua y, al mismo tiempo, tuvieran una probabilidad apreciable de aparecer. Se realizaron cálculos suponiendo la molécula de agua congelada en cada una de estas geometrías durante la colisión, llevando a cabo el mismo proceso que para los cálculos Franck-Condon. Finalmente, se procede a realizar una suma ponderada de las secciones eficaces obtenidas para las distintas geometrías en las que se han hecho cálculos.

La energía de excitación del estado fundamental vibracional respecto del mínimo de energía de la molécula es de $\Delta E \sim 0.0410125 E_{\text{h}}$, y la energía de cada modo de simetría con la molécula en este estado de vibración es de [56]:

- $\Delta E_{\text{s}} = 0.0166352 E_{\text{h}}$ para el modo A_1 de tensión simétrico.
- $\Delta E_{\theta} = 0.0072673 E_{\text{h}}$ para el modo A_1 angular.
- $\Delta E_{\text{a}} = 0.01711 E_{\text{h}}$ para el modo B_2 de tensión asimétrico.

Para los potenciales armónicos, se ha maximizado el parecido de los ajustes a las curvas en las regiones con energías por debajo o en torno a la energía del nivel vibrónico fundamental.

4.2.1. Ajuste de las superficies de energía potencial para los modos de simetría del H_2O .

En su geometría de equilibrio, el agua tiene los siguientes parámetros moleculares:

- distancia de los átomos de hidrógeno al átomo de Oxígeno $\rho_1 = \rho_2 = 1.81$ u.a.
- ángulo HÔH $\theta = 104.5^\circ$.

Primer modo simetría de vibración, A_1 de tensión simétrico

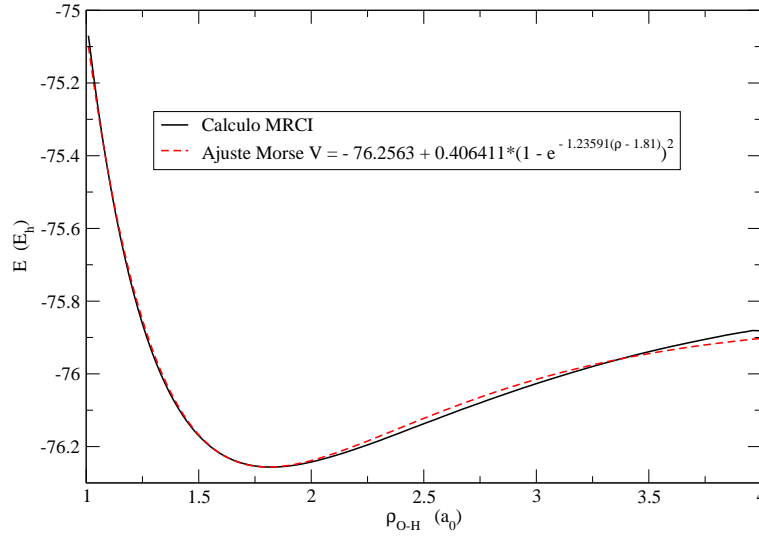


Figura 4.3: Ajuste a un potencial tipo Morse de la energía MRCI del estado multielectrónico fundamental para el modo de tensión simétrico A_1

El mejor ajuste de la energía potencial *ab-initio* MRCI del estado fundamental de la molécula para este tipo de vibración se muestra en la figura 4.3, y se corresponde con un potencial de tipo Morse dado por la expresión:

$$V_s^{\text{Morse}} = -76,2563 + 0,406411 \cdot (1 - e^{-1,23591(\rho_{(\text{O-H})} - 1,81)})^2 E_h \quad (4.1)$$

Por otra parte, las mismas energías MRCI se ajustaron a un potencial armónico de forma que dicho ajuste no se separara más de $0.01 E_h$ de energía del cálculo en ningún punto de la región comprendida entre $\rho = 1,61 a_0$ y $\rho = 2,01 a_0$. En esta región, el cálculo tiene una energía situada entre E_{eq} y $E_{\text{eq}} + \Delta E_{\text{rms}}$. La figura 4.4 muestra cómo el ajuste armónico se mantiene dentro de los parámetros deseados en esa región.

$$V_s^{\text{arm}} = -76,2563 + 0,0559173 \cdot (\rho - 1,823)^2 E_h \quad (4.2)$$

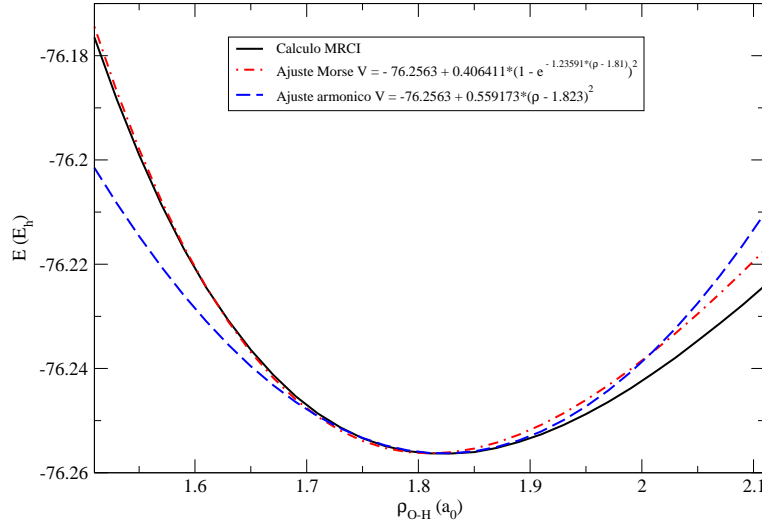


Figura 4.4: Ajustes armónico y Morse a la curva de potencial del estado multielectrónico fundamental para el modo de tensión de vibración simétrico de la molécula de agua A_1 en la región de interés

Segundo modo de simetría de vibración, A_1 angular

En el segundo modo de simetría de la molécula de agua se realizaron cálculos abarcando aperturas angulares desde 30° a 180° (molécula lineal).

La figura 4.5 muestra la curva de potencial en todo el rango de aperturas angulares estudiado. El mejor ajuste se corresponde con un potencial de tipo Morse con la expresión:

$$V_{\theta}^{\text{Morse}} = -76,2564 + 0,31 \cdot (1 - e^{-0,018 \cdot (\theta/2 - 52,65)})^2 E_h \quad (4.3)$$

En este caso, el mantener la energía del modo de vibración fundamental entre E_{eq} y $E_{\text{eq}} + \Delta E_{\theta}$ implica que el ángulo que forman los átomos de la molécula de agua debe mantenerse, aproximadamente, en el rango situado entre 90° y 120° , como se muestra en la figura 4.6. El potencial armónico ajustado tiene la forma:

$$V_{\theta}^{\text{arm}} = -76,2563 - 1,53778 \cdot 10^{-4} (\theta/2 - 52,25) + 9,74775 \cdot 10^{-5} \cdot (\theta/2 - 52,25)^2 E_h \quad (4.4)$$

o, eliminando la componente lineal del potencial:

$$V_{\theta}^{\text{arm}} = -76,2564 + 9,74775 \cdot 10^{-5} (\theta/2 - 53,04)^2 E_h \quad (4.5)$$

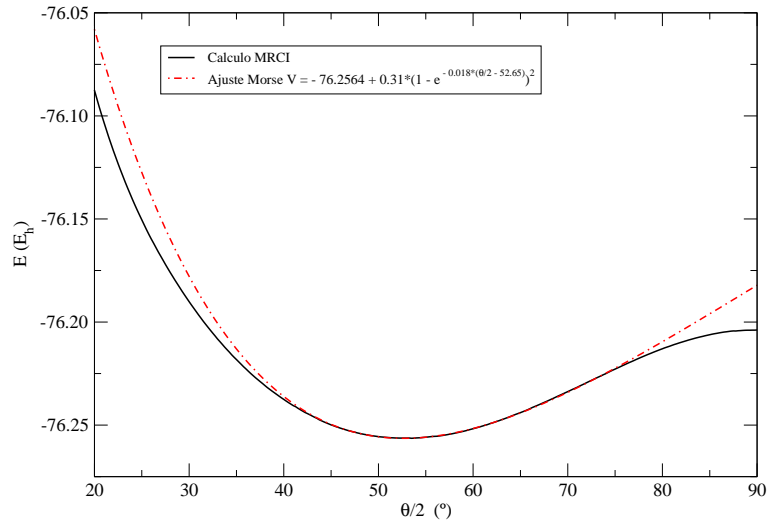


Figura 4.5: Ajuste de la superficie de energía potencial del estado multi-electrónico fundamental para el modo de vibración angular simétrico A_1 entre los ángulos 30° y 180° a un potencial de tipo Morse.

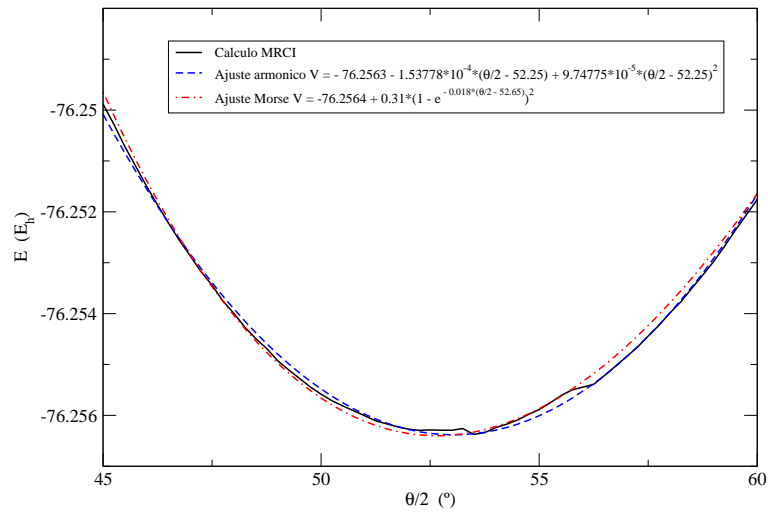


Figura 4.6: Ajustes a potenciales de tipo armónico y Morse de la curva de potencial del estado multielectrónico fundamental para ángulos entre 90° y 120° en el modo de vibración angular A_1 .

Es de resaltar que, en este rango angular y, tal y como muestra la figura 4.6, tanto el ajuste armónico como el ajuste previo a un potencial Morse coinciden muy bien con la curva de potencial calculada.

Tercer modo de simetría de vibración, B₂ de tensión asimétrico

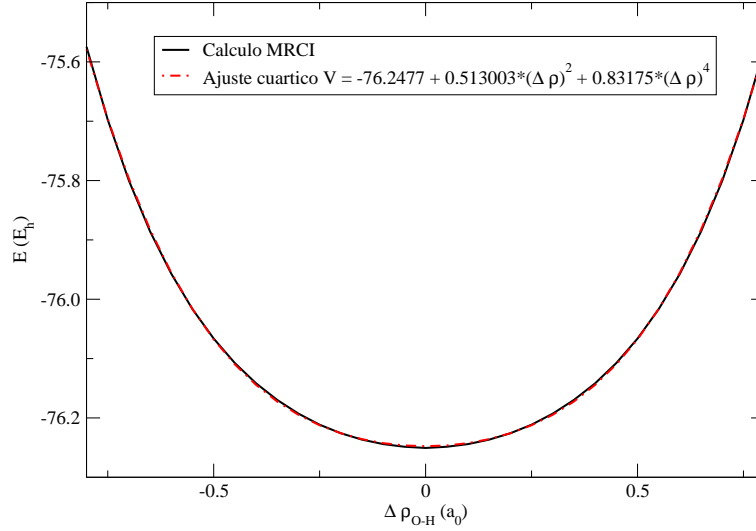


Figura 4.7: Ajustes de la curva de potencial del estado electrónico fundamental para el modo de vibración de tensión asimétrico B₂ a un potencial cuártico par.

Para el tercer modo de simetría del agua nosotros hemos supuesto, como aproximación, que la distancia que uno de los hidrógenos se aleja del átomo de oxígeno es la misma que se acerca a este el otro hidrógeno de la molécula. La figura 4.7 muestra la curva de potencial del estado de energía fundamental; como se puede observar, esta curva se ajusta muy bien a un polinomio cuártico par de expresión:

$$V_a^{\text{cuad}} = -76,2477 + 0,513003 \cdot (\Delta\rho_{\text{O-H}})^2 + 0,83175 \cdot (\Delta\rho_{\text{O-H}})^4 \text{ E}_h \quad (4.6)$$

Para mantenernos dentro de la energía del modo de vibración fundamental de la molécula, situado entre E_0 y $E_{\text{eq}} + \Delta E_a$, debemos permitir que el valor de $\Delta\rho$ varíe dentro del rango situado entre $\Delta\rho \sim -0,18 \text{ a}_0$ y $\Delta\rho \sim 0,18 \text{ a}_0$. En la figura 4.8 se muestra el ajuste a un potencial armónico de expresión:

$$V_a^{\text{arm}} = -76,250593 + 3,65 \cdot 10^{-8} \cdot (\Delta \rho_{\text{O-H}}) + 0,65 \cdot (\Delta \rho_{\text{O-H}})^2 \text{ E}_h \quad (4.7)$$

que, como puede observarse, mantiene un buen acuerdo para distancias de hasta $\Delta \rho \sim \pm 0,30 \text{ a}_0$

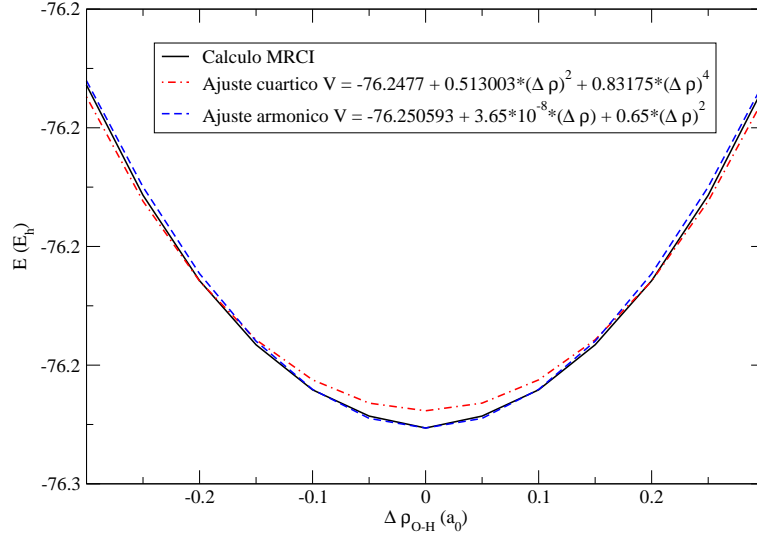


Figura 4.8: Ajuste armónico para la curva de potencial del estado electrónico fundamental en el modo de vibración de tensión asimétrico B_2 para el sistema $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$.

4.2.2. Construcción de las geometrías para el estado vibroelectrónico fundamental

En la sección 4.2.1 se han calculado las curvas de potencial para tres modos de simetría del agua y se han ajustado a diversos potenciales. En esta sección se hará uso de tales potenciales con el fin de hallar un conjunto de geometrías con las que realizar una simulación de la aproximación súbita.

Cuando vibra, la molécula de agua lo hace mediante una combinación lineal de sus modos de simetría, estando los modos A_1 y B_2 fuertemente correlacionados. Si ahora nos fijamos en las curvas de potencial para los tres modos de simetría, observamos como estos implican en los tres casos, un desplazamiento respecto a una posición de equilibrio (figura 4.9). Suponiendo

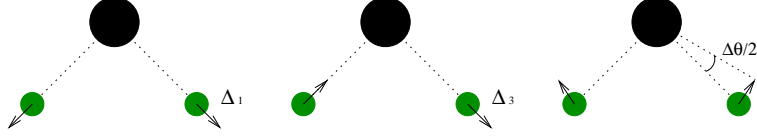


Figura 4.9: Coordenadas internas utilizadas para el cálculo de las geometrías.

ρ_1 como la distancia O-H₁ y ρ_2 como la distancia O-H₂, podemos definir las coordenadas internas de simetría:

$$\Delta_1 = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} - \rho_{\text{eq}} \quad (4.8)$$

$$\Delta_2 = \theta - \theta_{\text{eq}} \quad (4.9)$$

$$\Delta_3 = \frac{\rho_2 - \rho_1}{2} \quad (4.10)$$

A partir de éstas coordenadas, se puede construir una geometría de la molécula de agua según el valor deseado de éstas deshaciendo la transformación:

$$\rho_1 = \rho_{\text{eq}} + \Delta_1 - \Delta_3 \quad (4.11)$$

$$\theta = \theta_{\text{eq}} + \Delta_2 \quad (4.12)$$

$$\rho_2 = \rho_{\text{eq}} + \Delta_1 + \Delta_3 \quad (4.13)$$

Haciendo esta transformación, se pueden escribir las expresiones para los potenciales armónicos en función de las nuevas coordenadas internas Δ_i , $i = 1, 2, 3$:

$$V_s^{\text{arm}} = -76,2563 + 0,0559173 \cdot (\Delta_1)^2 \text{ E}_h \quad (4.14)$$

$$V_\theta^{\text{arm}} = -76,2564 + 9,74775 \cdot 10^{-5} (\Delta_2)^2 \text{ E}_h \quad (4.15)$$

$$V_a^{\text{arm}} = -76,250593 + 0,65 \cdot (\Delta_3)^2 \text{ E}_h \quad (4.16)$$

Con estos potenciales, resolvemos la ecuación de Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi \quad (4.17)$$

que tendrá como solución una función de onda de tipo gaussiano:

$$\Psi = N_m e^{-\frac{\alpha^2}{2} \Delta_i^2} H_n \quad (4.18)$$

donde $N_m = (\frac{\alpha}{\sqrt{\pi 2^n n!}})^{1/2}$, $\alpha^2 = \frac{\mu w}{h}$ y H_n son polinomios de Hermite. Una vez obtenidas las funciones de onda, se calculan las densidades de probabilidad.

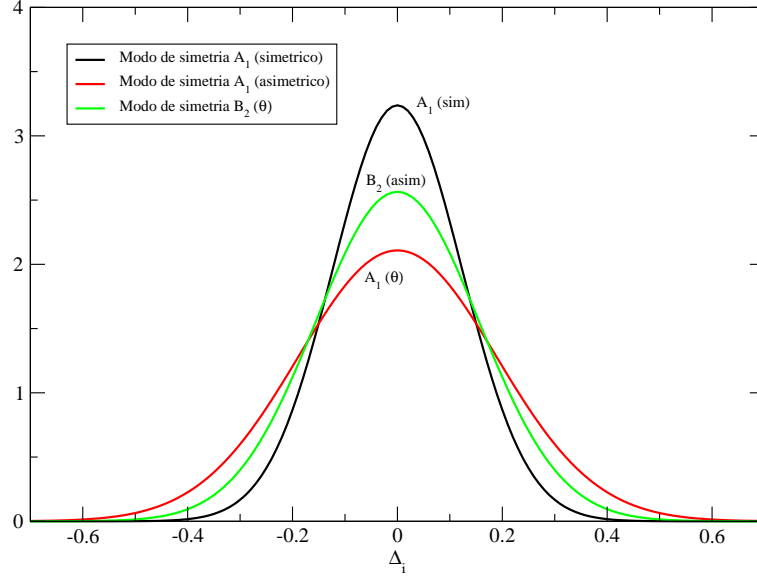


Figura 4.10: Coordenadas internas utilizadas para el cálculo de las geometrías.

En nuestro caso, es suficiente con calcular las densidades para el estado fundamental, que se muestran en la figura 4.10. A partir de estas densidades, calculamos la probabilidad de que la molécula de agua se encuentre en una geometría determinada y, con los potenciales calculados en la sección 4.2, comprobamos que la energía electrónica de dicha geometría sea aproximadamente la del estado vibroelectrónico fundamental. Las geometrías escogidas, y sus pesos en el cálculo de la sección eficaz súbita se muestran en el cuadro 4.1.

	Geometría						
	G0	G1	G2	G3	G4	G5	G6
θ	104.5°	98.5°	110.5°	104.5°	98.5°	110.5°	104.5°
ρ_1 (a ₀)	1.81	1.51	1.61	1.71	2.01	1.91	1.61
ρ_2 (a ₀)	1.81	1.71	1.61	2.11	2.01	2.11	1.61
Peso	0.4486	0.0820	0.0862	0.085	0.0891	0.0820	0.1267

Cuadro 4.1: Geometrías empleadas en la simulación de la aproximación súbita, y pesos relativos de cada una en el cálculo de la sección eficaz total.

4.3. Resultados estructurales Frank Condon con los nuevos métodos

En esta sección se presentan los cálculos estructurales necesarios para la colisión $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$. Estos resultados se obtuvieron realizando cálculos con 25 configuraciones y parámetro de impacto $b = 0$, para las cuatro orientaciones básicas (t_1 , t_2 , t_3 y t_5) mostradas en la sección 3.1.1 (ecuación 3.6).

Como puede observarse en la figura 4.11, es muy difícil deducir información sobre las interacciones entre las distintas configuraciones a partir de las energías de los estados multielectrónicos. Con el fin de obtener esta información, hemos representado las diferencias de energía IPM-SEC entre cada configuración de excitación o captura y la configuración fundamental del sistema (mostradas en las figuras 4.12, 4.14, 4.16 y 4.18); en estas figuras, las líneas continuas representan la energía de los estados multielectrónicos de captura $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}(1s)$ correspondientes a transiciones monoeléctricas permitidas desde cada orbital de valencia de la molécula de agua, mientras que las líneas discontinuas representan transiciones desde estos orbitales de valencia a otros orbitales de captura o excitación.

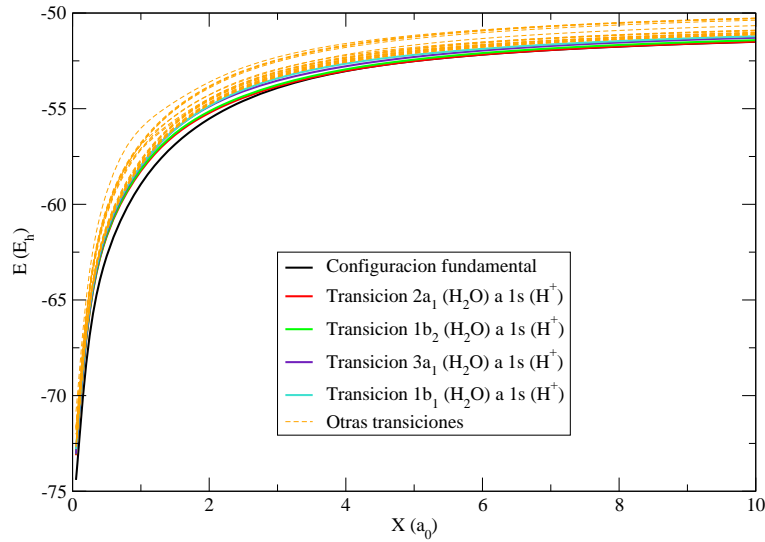


Figura 4.11: Diagrama de energías IPM-SEC para estados multielectrónicos calculado a lo largo de la trayectoria t_1 en función de la coordenada nuclear $X = vt$ con parámetro de impacto $b = 0$, para el sistema $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$

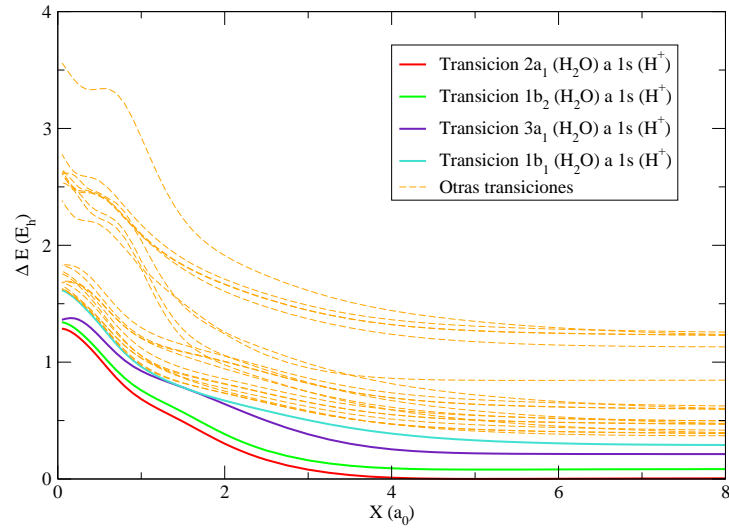


Figura 4.12: Diferencias de energías entre estados multielectrónicos IPM-SEC respecto a la energía de la configuración fundamental para la trayectoria t_1 con parámetro de impacto $b = 0$.

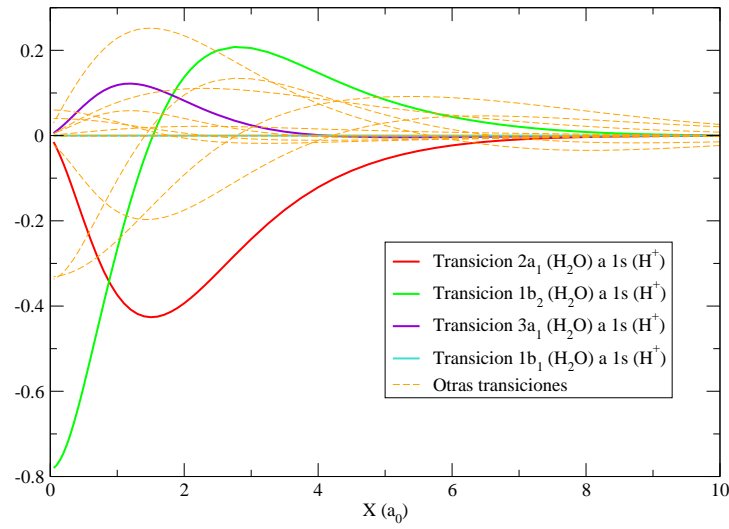


Figura 4.13: Acoplamientos dinámicos entre la configuración electrónica fundamental y diversas configuraciones de captura o excitación calculados para la trayectoria t_1 .

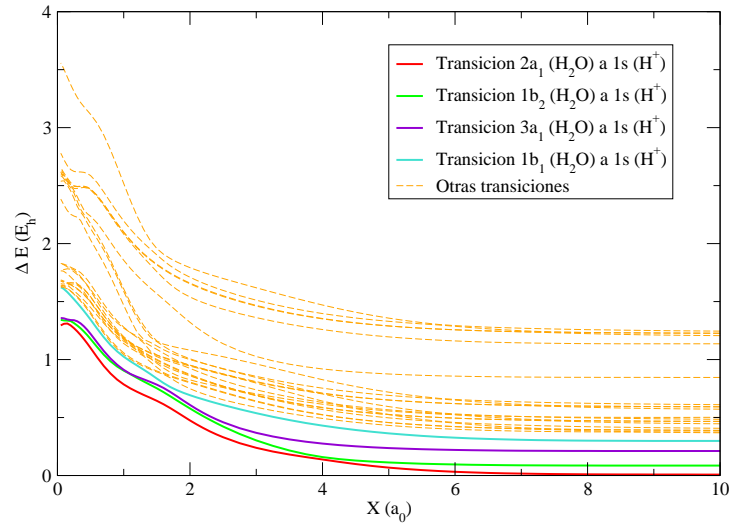


Figura 4.14: Diferencias de energías entre estados multielectrónicos IPM-SEC respecto a la energía de la configuración fundamental para la trayectoria t_2 con parámetro de impacto $b = 0$ en función de la coordenada $X = vt$.

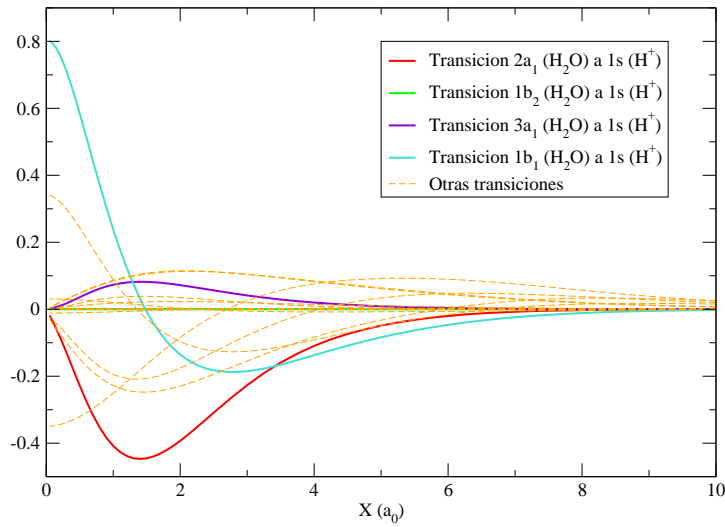


Figura 4.15: Acoplamientos dinámicos entre la configuración electrónica fundamental y diversas configuraciones de captura o excitación calculados para la trayectoria t_2 .

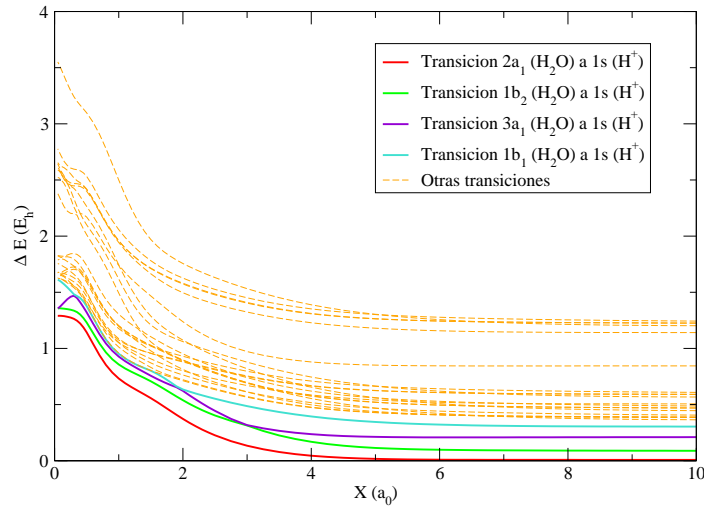


Figura 4.16: Diferencias de energías entre estados multielectrónicos IPM-SEC respecto a la energía de la configuración fundamental para la trayectoria t_3 con parámetro de impacto $b = 0$.

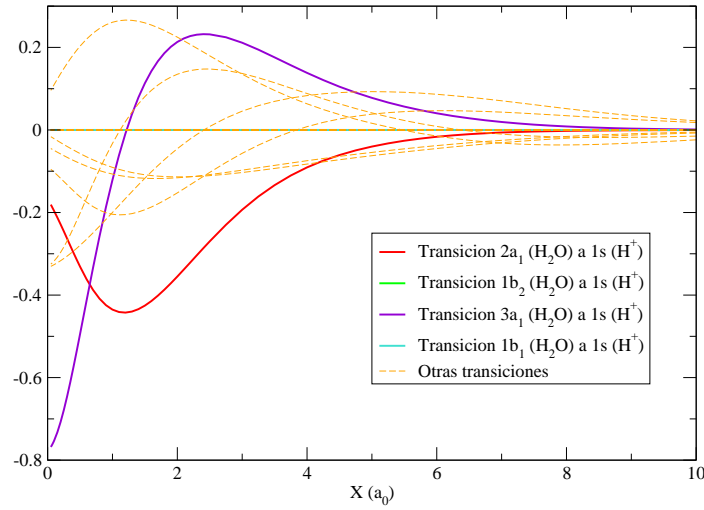


Figura 4.17: Acoplamiento dinámico entre la configuración electrónica fundamental y diversas configuraciones de captura o excitación calculados para la trayectoria t_3 .

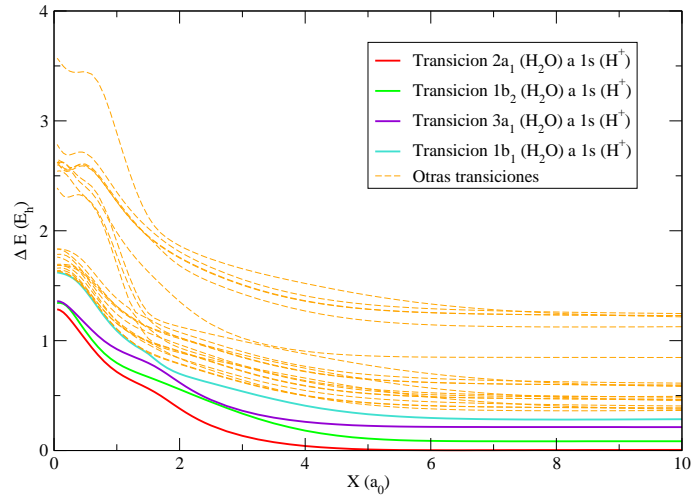


Figura 4.18: Diferencias de energías entre estados multielectrónicos IPM-SEC respecto a la energía de la configuración fundamental para la trayectoria t_5 con parámetro de impacto $b = 0$.

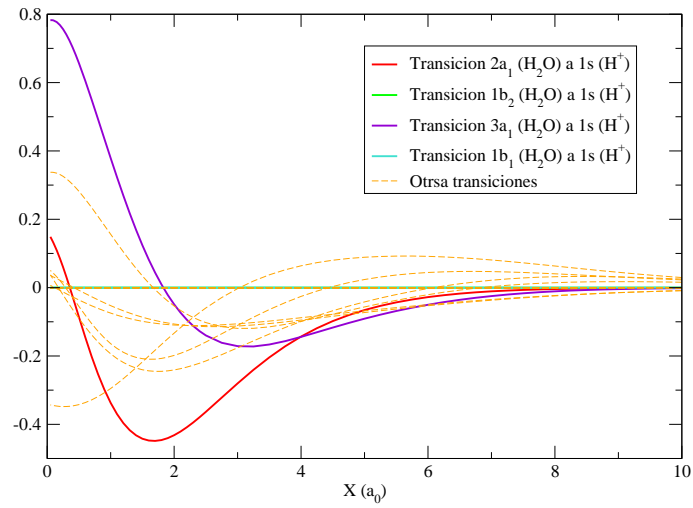


Figura 4.19: Acoplamientos dinámicos entre la configuración electrónica fundamental y diversas configuraciones de captura o excitación calculados para la trayectoria t_5 .

Las figuras 4.13, 4.15, 4.17 y 4.19 muestran los acoplamientos dinámicos 3.25 obtenidos a lo largo de estas mismas trayectorias. Cabe destacar la suavidad de los acoplamientos, exentos de picos o saltos, sin necesidad de emplear ningún tipo de regularización *ad-hoc*, y sin picos estrechos característicos de las intersecciones cónicas en bases adiabáticas. Otro dato destacable es la aparición de acoplamientos nulos, que se corresponden con las interacciones entre estados de distinta simetría. Como se ve en las figuras 4.13, 4.15, 4.17 y 4.19, los acoplamientos son nulos para distintas transiciones dependiendo de la trayectoria que sigue el proyectil.

Capítulo 5

Resultados dinámicos

En este capítulo se presentan los resultados dinámicos obtenidos para las colisiones $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$, $\text{H}_2\text{O} + \text{He}^{2+}$ y $\text{CO} + \text{C}^{2+}$. Se han calculado secciones eficaces de captura, excitación e ionización electrónica.

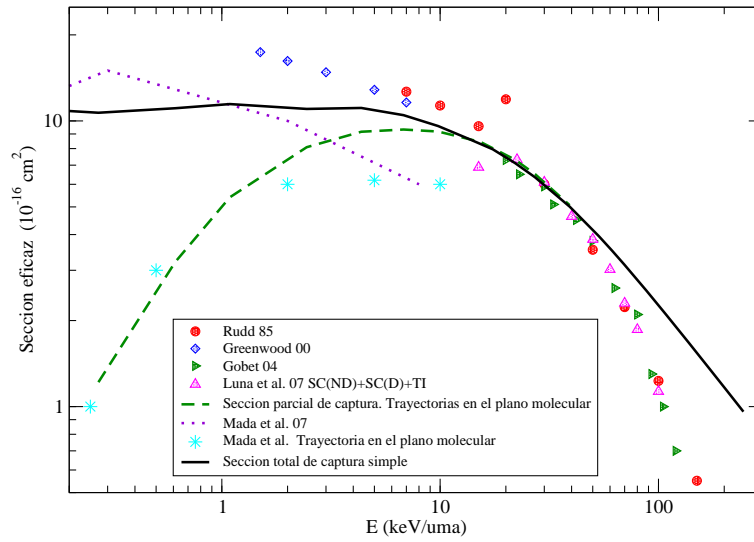


Figura 5.1: Sección eficaz total y secciones eficaces parciales para las trayectorias situadas en el plano de la molécula calculadas empleando 5 configuraciones, comparadas con datos experimentales y otros cálculos $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$

5.1. Resultados con el método IPM-SEC

A continuación se muestran los resultados obtenidos para el sistema $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ con el método IPM-SEC. Como se puede observar en la figura 5.1, la primera sección eficaz total de captura simple, obtenida con un cálculo de sólo cinco configuraciones y sin FTC, presenta un buen acuerdo en la región de energías intermedias, mostrando ligeras discrepancias por debajo de los 5 keV y a energías altas.

En esta sección presentamos la dependencia de los resultados con el número de configuraciones calculadas, y con el parámetro de corte β del FTC. Asimismo, también se muestran los resultados obtenidos empleando la simulación de aproximación súbita realizada utilizando seis geometrías distintas del blanco. También están incluidos los resultados encontrados mediante el método IPM para este sistema y los últimos resultados, con carácter preliminar, que incluyen estados de doble excitación electrónica de captura e ionización y captura y excitación.

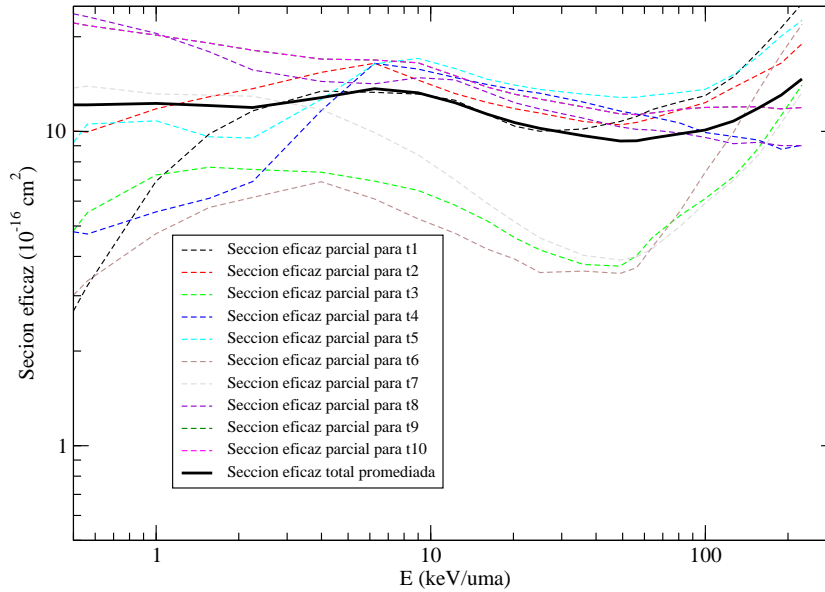


Figura 5.2: Secciones eficaces parciales de captura simple para cada tipo de trayectoria y sección eficaz total promediada para el sistema $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$, empleando el método IPM-SEC con 69 configuraciones electrónicas y $\beta = 2$.

5.1.1. Dependencia de la orientación

En este apartado se muestran las secciones eficaces IPM-SEC obtenidas a lo largo de cada trayectoria, y las probabilidades y las historias de colisión para las trayectorias más relevantes. Estos cálculos se realizaron para un sistema con 69 configuraciones y un parámetro de corte para el FTC $\beta = 2$.

La figura 5.2 muestra la dependencia de la sección eficaz con la trayectoria que sigue el proyectil, mostrando las diferencias que aparecen entre sus secciones eficaces parciales.

Las figuras 5.3 a 5.6 muestran diversas historias de colisión para algunas de las trayectorias más significativas. Siguiendo la forma de los acoplamientos ya vistos en la sección 4.3 (figuras 4.13, 4.15, 4.17 y 4.19), se observa claramente como, dependiendo de la trayectoria, hay ciertas transiciones de probabilidad nula a lo largo de la colisión, que corresponden a transiciones en las que la función de onda que describe al electrón debería cambiar de simetría. Así, para las trayectorias t_3 y t_5 (figuras 5.3 y 5.5), las reglas de selección no permiten la transición del orbital $1b_1$ de la molécula de agua al orbital $1s$ del hidrógeno proyectil; en la trayectoria t_4 impiden la transición del orbital $3a_1$ a dicho orbital, y en la trayectoria t_9 evitan la transición del orbital $1b_2$ hacia el mismo orbital. Las figuras de las trayectorias t_3 (5.3)

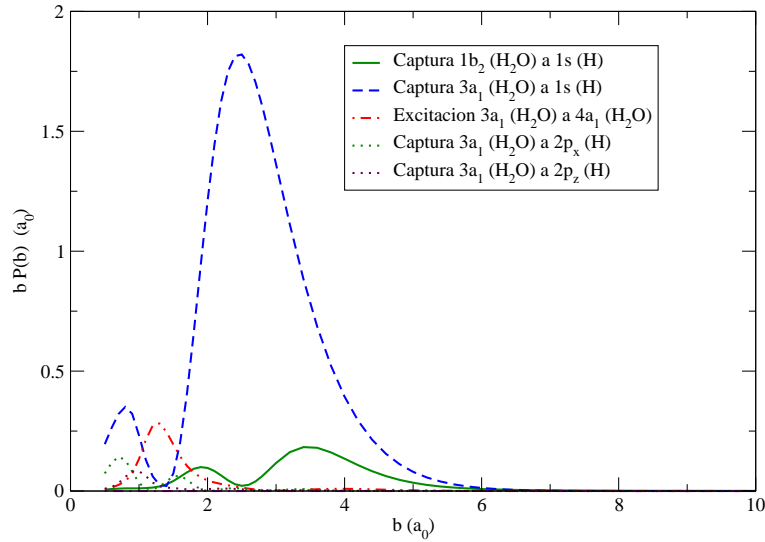


Figura 5.3: Probabilidades de transición en función del parámetro de impacto b para la trayectoria t_3 del sistema $H^+ + H_2O$ con una velocidad $v=0.4$ u.a.

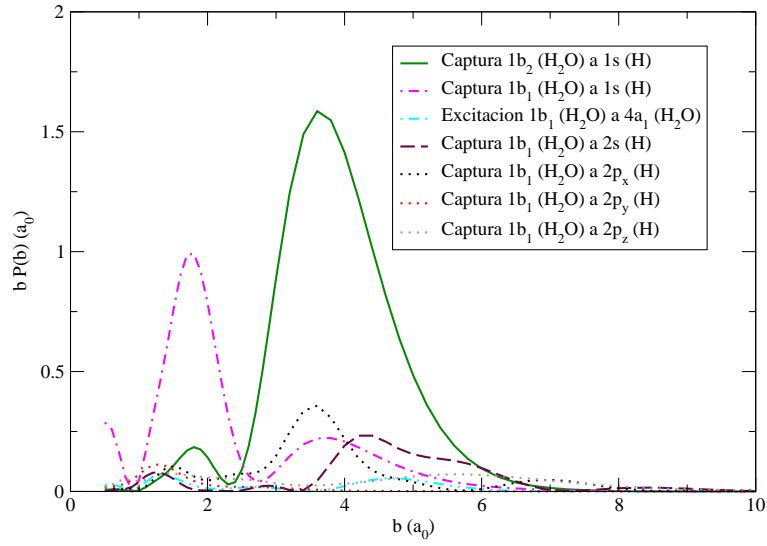


Figura 5.4: Probabilidades de transición en función del parámetro de impacto b para la trayectoria t_4 del sistema $H^+ + H_2O$ con una velocidad $v=0.4$ u.a.

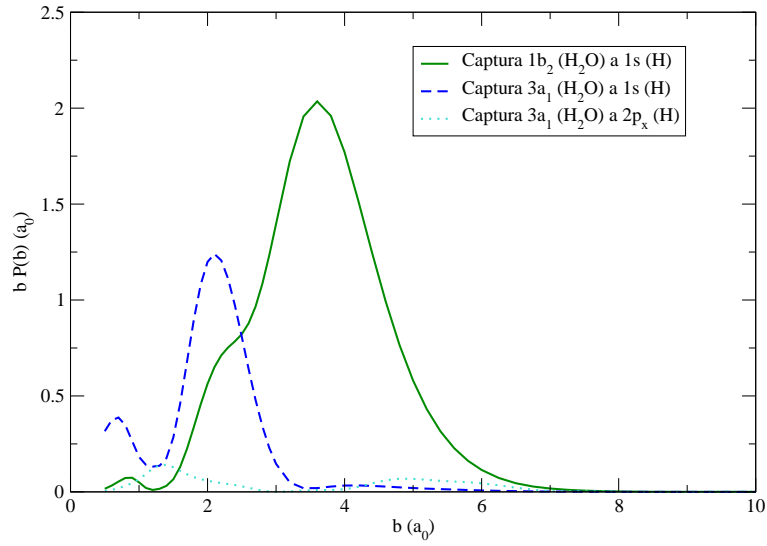


Figura 5.5: Probabilidades de transición en función del parámetro de impacto b para la trayectoria t_5 del sistema $H^+ + H_2O$ con una velocidad $v=0.4$ u.a.

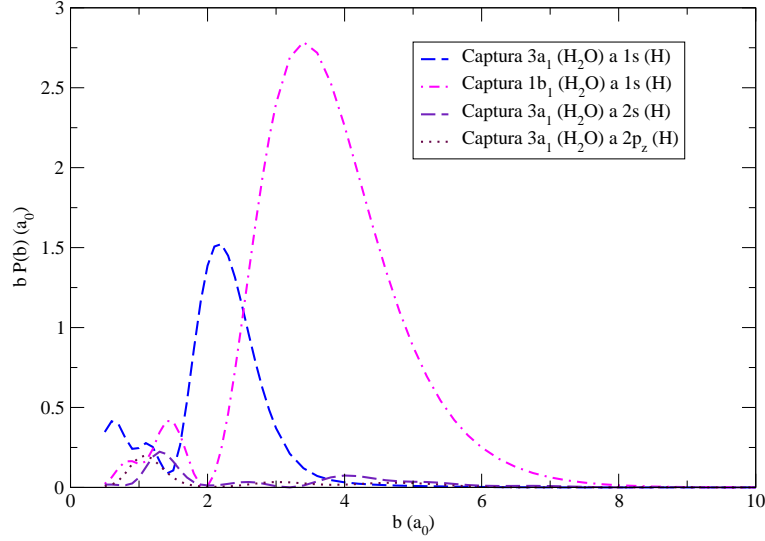


Figura 5.6: Probabilidades de transición en función del parámetro de impacto b para la trayectoria t_9 del sistema $H^+ + H_2O$ con una velocidad $v=0.4$ u.a.

y t_5 (5.5) nos muestran que, pese a hacer ambas el mismo camino, el recorrerlo en sentidos opuestos hace que las probabilidades de transición sean apreciablemente distintas.

5.1.2. Dependencia de las secciones eficaces con el número de configuraciones

Los primeros cálculos fueron realizados permitiendo tan solo la transición desde los 4 orbitales moleculares de valencia del agua ($2a_1, 1b_2, 3a_1, 1b_1$) hacia el orbital $1s$ del protón proyectil. Tal y como puede observarse en la figura 5.1, el valor de la sección eficaz total obtenida es bastante próximo al experimental en el rango de energías situado entre los 5 y los 70 keV/uma. Aunque a energías intermedias el acuerdo es muy bueno, no ocurre lo mismo a energías algo más bajas, en el rango por debajo de los 5 keV/uma, en el que se espera que el método también funcione correctamente, observándose una pequeña subestimación del valor de la sección eficaz, que llega a ser de aproximadamente un factor 1.5 en el límite inferior ($E \simeq 1$ keV/amu). Estos primeros cálculos se confrontaron, además de con los datos experimentales de M. E. Rudd [36], J. B. Greenwood [37], F. Gobet [38] y M. B. Shah [39]. También se comparan con el conjunto de cálculos presentados recientemente por S. Mada [44] para este sistema, observándose un mejor ajuste de nues-

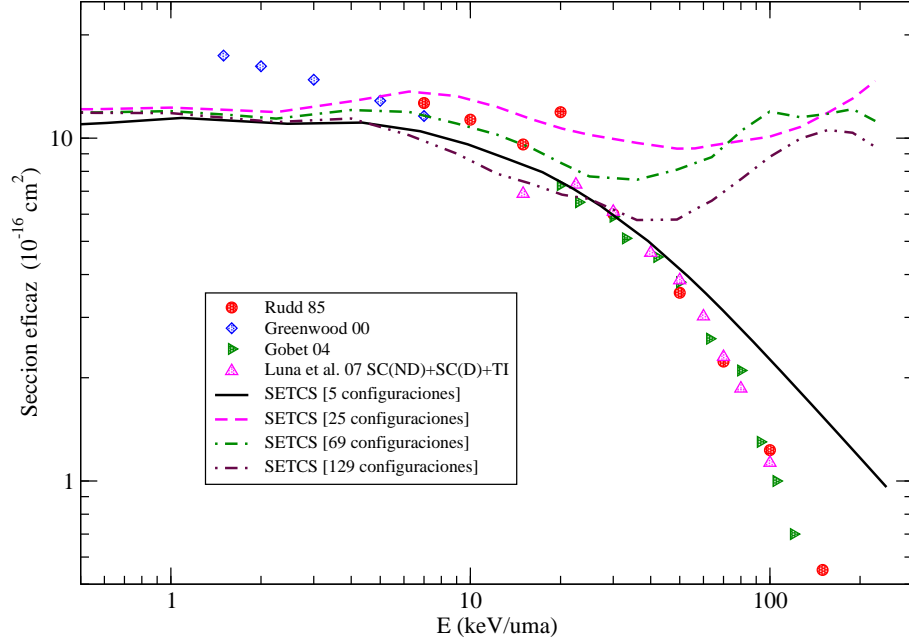


Figura 5.7: Secciones eficaces totales calculadas con la inclusión de 5, 25, 69 y 129 configuraciones para el sistema $H^+ + H_2O$

tros resultados en la región de energías intermedias, y un buen acuerdo para trayectorias en el plano molecular.

Con el fin de mejorar los primeros resultados obtenidos, aumentamos en primer lugar el número de configuraciones multielectrónicas incluídas en el cálculo, aadiendo transiciones a los orbitales 2l y 3l del proton proyectil, a estados de excitación electrónica del blanco y a estados de ionización ‘virtuales’. En la figura 5.7 se pueden observar las secciones eficaces totales de captura simple para cada uno de estos cálculos:

- 25 configuraciones: en estos cálculos se permitió saltar al electrón desde cualquiera de los cuatro orbitales de valencia de la molécula de agua ($2a_1$, $1b_2$, $3a_1$ o $1b_1$) hacia los seis orbitales inicialmente no ocupados del sistema H_3O^+ de más baja energía, que en este caso son los orbitales $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ del protón proyectil, y el orbital $4a_1$ perteneciente a una configuración excitada del agua.
- 69 configuraciones: en estos cálculos se permitió saltar al electrón desde uno de los cuatro orbitales de valencia de la molécula hacia los diecisiete orbitales originalmente vacíos de más baja energía del sistema H_3O^+ ,

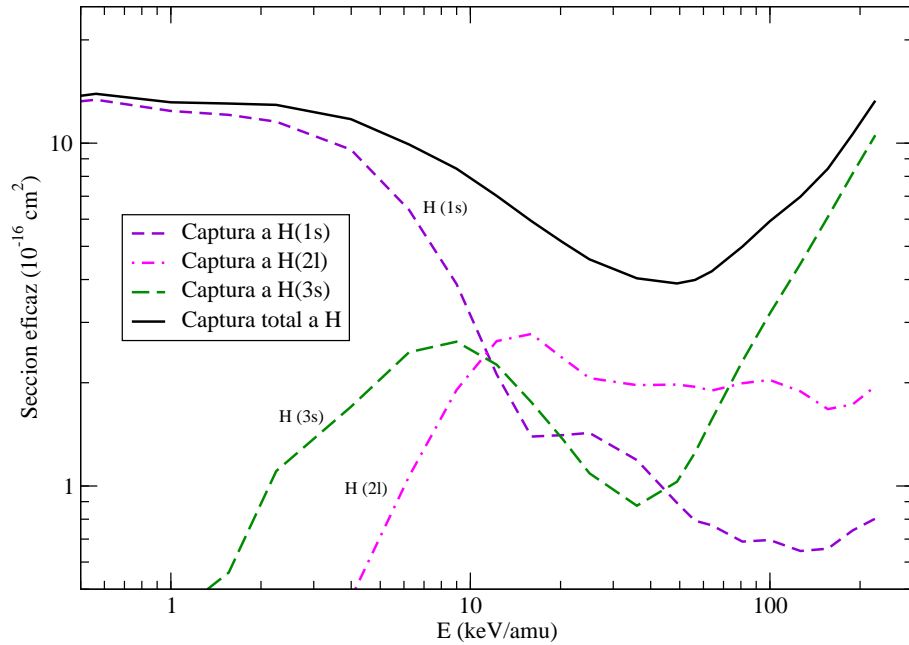


Figura 5.8: Secciones eficaces parciales de captura a distintos niveles del átomo de H proyectil halladas para la trayectoria t_7 calculando 69 configuraciones en el sistema $H^+ + H_2O$

que incluyen todos los orbitales 1s, 2l y el orbital 3s del protón proyectil, y once orbitales pertenecientes a configuraciones electrónicamente excitadas del agua.

- 129 configuraciones: en estos cálculos se decidió incluir, aparte de todos los orbitales de captura y excitación disponibles, un conjunto de orbitales con energías positivas, que podemos considerar como pseudoestados de ionización. Estos cálculos fueron realizados permitiendo saltar al electrón a un total de treinta y dos orbitales moleculares de excitación, captura o ionización.

Como puede observarse en la figura 5.7 las secciones eficaces de captura totales sufren pequeñas variaciones con el incremento de configuraciones en la región de energías por debajo de los 5 keV/amu. Por encima de esa energía, sin embargo, si se observan mayores diferencias. En la región de energías intermedias, situada entre proximadamente los 5 keV/amu y los 50 keV/amu se ve como la sección sube apreciablemente para el cálculo con 25 configuraciones en relación al realizado para 5 configuraciones, demasiado restrictivo en cuanto a los orbitales de transición permitidos; también se observa como

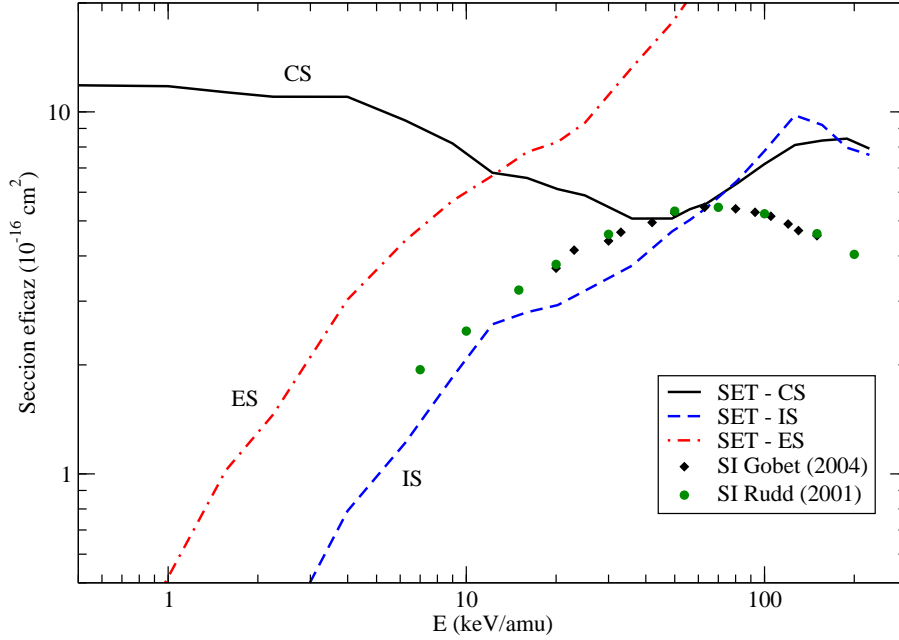


Figura 5.9: Sección eficaz total de captura simple (línea continua), ionización (línea de trazos) y excitación electrónica de la molécula de agua (línea de puntos y trazos) $H^+ + H_2O$ calculadas con el método IPM-SEC para un cálculo con 129 configuraciones y $\beta = 2$, comparación con diversos datos experimentales de ionización simple.

la sección eficaz disminuye en esta región para los cálculos realizados incluyendo 69 y 129 configuraciones, efecto provocado por la inclusión de orbitales con una energía próxima a los orbitales incluidos en los cálculos con menos configuraciones, y que al poblarse disminuyen la probabilidad de transición a los orbitales de captura.

En la figura 5.8 puede comprobarse como, incluso a energías bajas, del orden de los 2 keV/uma, la captura a niveles de energía tan altos como el orbital 3s del hidrógeno proyectil pueden tener un peso apreciable en la sección eficaz de captura total (en este caso concreto, de entre un 5 % y un 10 % de la sección total en ese punto específico, llegando a igualar el peso de la sección de captura a $H(1s)$ para energías intermedias $E \simeq 10$ keV/amu), justificando su inclusión en los cálculos.

En la figura 5.9 se muestran las secciones eficaces de captura simple, excitación de la molécula de agua, e ionización simple obtenidas con los cálculos realizados para 129 configuraciones. Es de destacar el buen ajuste general de los cálculos teóricos con los datos experimentales para ionización

simple hallados por Rudd [36] y Gobet [38]. A energías de colisión elevadas ($E \geq 50$ keV/amu), la contribución de los términos de corrección debidos a la inclusión de un FTC, en particular los obtenidos para las correcciones de los cuadrupolos, comienza a dominar sobre las sección eficaz, motivando un peor ajuste en esta región [8].

5.1.3. Dependencia de los resultados con el valor del parámetro de corte del Factor de Traslación Común (FTC).

Tal y como se vió en la sección 2.3.1, el FTC, necesario para garantizar que la base sea completa a distancias intermedias y grandes,

$$\Psi_{FTC} = e^{iU(\vec{r},t)}\Psi \quad (5.1)$$

depende, a través de las expresiones expuestas en el apartado 2.3.1

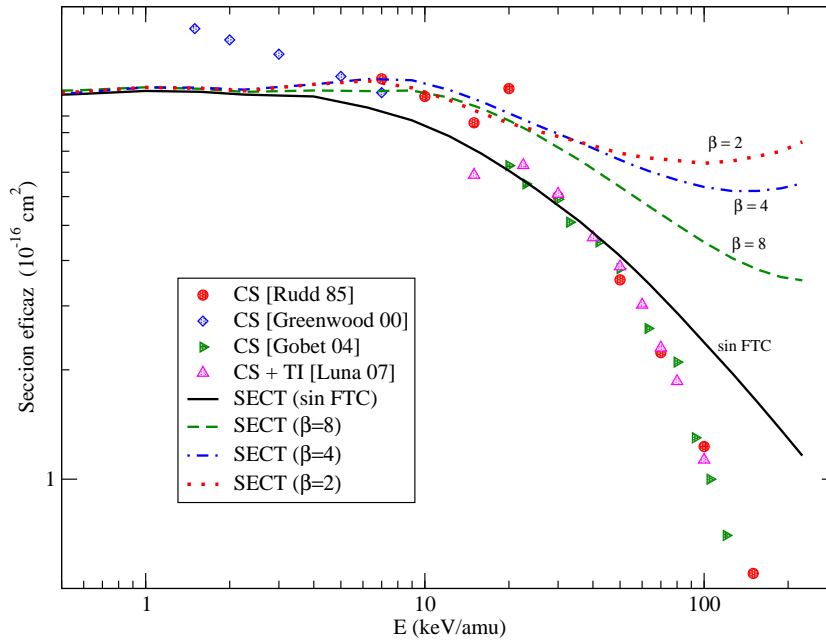


Figura 5.10: Evolución de las secciones eficaces totales de captura simple dependiendo del valor del parámetro β del FTC para cálculos realizados con 25 configuraciones empleando el método IPM-SEC.

$$U(\vec{r}, t) = f(\vec{r}, t)\vec{v}\vec{r} - \frac{1}{2}f^2(\vec{r}, t)v^2t \quad (5.2)$$

$$f(\vec{r}, t) = g(R) \left[\frac{b}{R}x + \frac{vt}{R}z \right] \quad (5.3)$$

$$g(R) = \frac{R}{R^2 + \beta^2} \quad (5.4)$$

del parámetro β incluido en la función de corte $g(R)$, que anula el efecto del FTC a pequeñas distancias, donde la base es completa a efectos prácticos y no es necesaria su inclusión.

Los cálculos para 25, 69 y 129 configuraciones se realizaron empleando un FTC con un parámetro de corte de valor $\beta = 2$. Decidimos comprobar hasta que punto afectaba la variación del parámetro de corte β (5.4) a los resultados dinámicos. Para ello, realizamos un conjunto de cálculos con 25 configuraciones; este número de configuraciones permite incluir orbitales de captura y excitación y realizar los cálculos en un periodo de tiempo corto (aproximadamente unas 10 horas para cada distinto parámetro β)

En la figura 5.10 se representan los cálculos realizados para distintos valores de β : $\beta = 2$, $\beta = 4$, $\beta = 8$ y, finalmente, un cálculo sin FTC. Es de destacar como la forma de la curva varia según aumenta el valor del parámetro de corte, tendiendo a tomar la forma del cálculo realizado sin FTC. Es interesante resaltar como la curva para cálculos sin FTC, se ajusta bastante mejor a los cálculos en la región de energías a partir de 40-50 keV que la curva con FTC; a este efecto lo llamamos ‘efecto de onda plana virtual’, y se detalla en el apendice D.

5.1.4. Aproximación súbita

La mayor parte de los cálculos realizados en esta tesis se han hecho empleando la aproximación Frank-Condon, con la molécula de agua en su geometría de equilibrio (ver 4.2). Sin embargo, la molécula de agua estará, probablemente, vibrando en su estado de vibración fundamental desde el comienzo de la colisión, con una energía $E = \hbar\nu \simeq 0,41\text{u.a.}$. Con la molécula en este (o en cualquier otro) estado de vibración, los orbitales electrónicos de valencia del agua tienen una energía superior a la de la geometría de equilibrio, lo que hace pensar que la captura de un electrón por parte del proyectil se verá favorecida.

En la figura 5.11 se compara el resultado obtenido tras realizar la simulación de la aproximación súbita con el resultado Franck-Condon obtenido

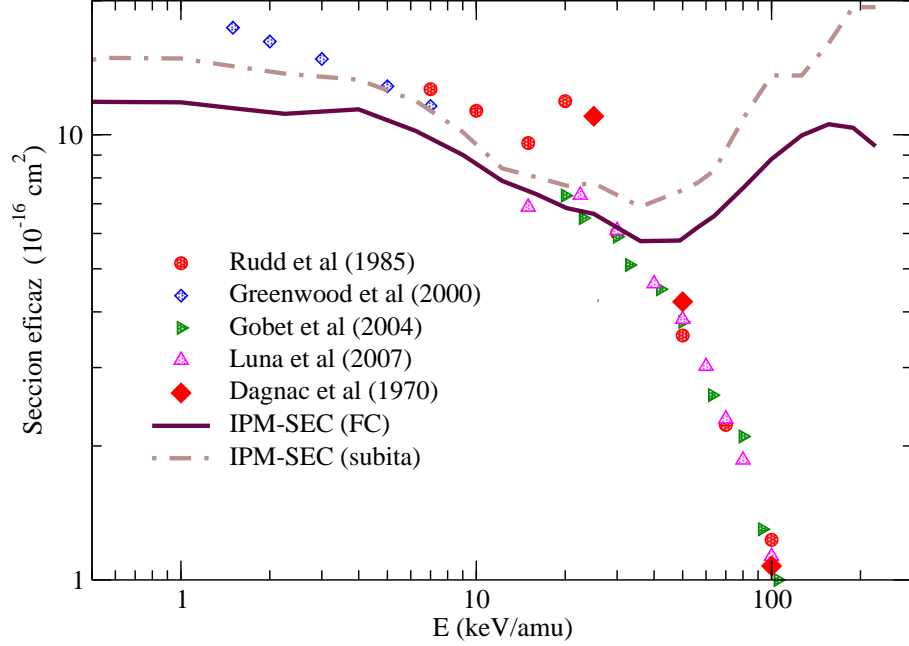


Figura 5.11: Comparación de los cálculos IPM-SEC de captura simple Frank-Condon y súbitos para 129 configuraciones y $\beta = 2$ con diversos datos experimentales.

anteriormente y con los datos experimentales. Como puede observarse claramente, se produce una mejora substancial en el ajuste entre el cálculo y los experimentos a energías bajas e intermedias (entre 2 y 20 keV/amu).

5.1.5. Inclusión de configuraciones con dos electrones excitados

Para averiguar si la discrepancia cálculo-experimento observada a velocidades de colisión bajas ($E \lesssim 5\text{keV}$) podía deberse a la falta de canales de doble transición, decidimos incluir configuraciones con estados doblemente excitados. Dado que el método del potencial modelo no es capaz de describir el efecto de apantallamiento producido por la captura de un electrón por el proyectil, nos limitamos a escoger configuraciones de tipo captura-ionización (del blanco), captura-excitación y excitación-ionización.

Los cálculos presentados a continuación son preliminares. Se han realizado con un parámetro de corte $\beta = 2$, premitiendo sólo 25 configuraciones de transición simple a fin de simplificar los cálculos, añadiendo *ad-hoc* 9 configuraciones de doble transición (ver apendice E). Las nuevas configuraciones

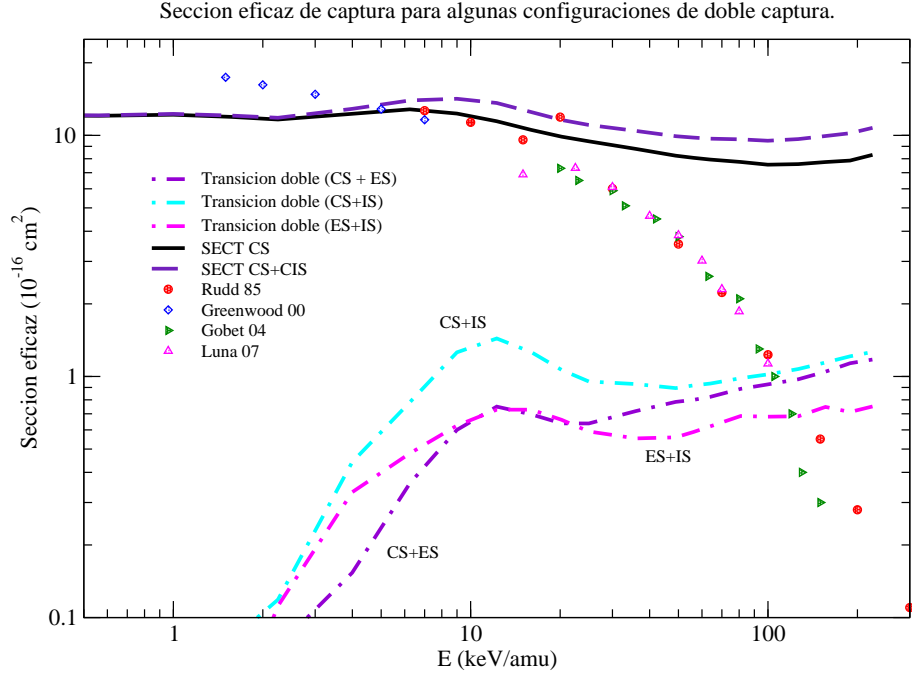


Figura 5.12: Sección eficaz de captura simple para 25 configuraciones y contribuciones debidas a procesos de doble transición (captura y excitación, captura e ionización y excitación con ionización).

de doble transición incluyen captura al orbital 1s del proyectil, transición al primer orbital no ocupado de la molécula de agua, e ionización del blanco, permitiendo transiciones desde los tres orbitales de valencia de mayor energía de la molécula de agua ($1b_2, 3a_1$ y $1b_1$). Hemos supuesto que el mecanismo de doble transición arranca dos electrones del mismo orbital de valencia.

En la figura 5.12 se muestran las secciones totales de captura simple, captura y excitación, captura e ionización y excitación e ionización. Como puede observarse, para este sistema no parece que dichos procesos tengan un peso apreciable a bajas energías. La ampliación del conjunto de configuraciones de doble transición incluidos en los cálculos podría mejorar ligeramente los resultados, pero no parece que vayan a tener una contribución grande en la mejora del método IPM-SEC.

5.1.6. Resultados para el sistema $H_2O + He^{2+}$

En la figura 5.13 se comparan nuestros resultados IPM-SEC para el sistema $H_2O + He^{2+}$ con los datos experimentales de Greenwood et al. [37] y

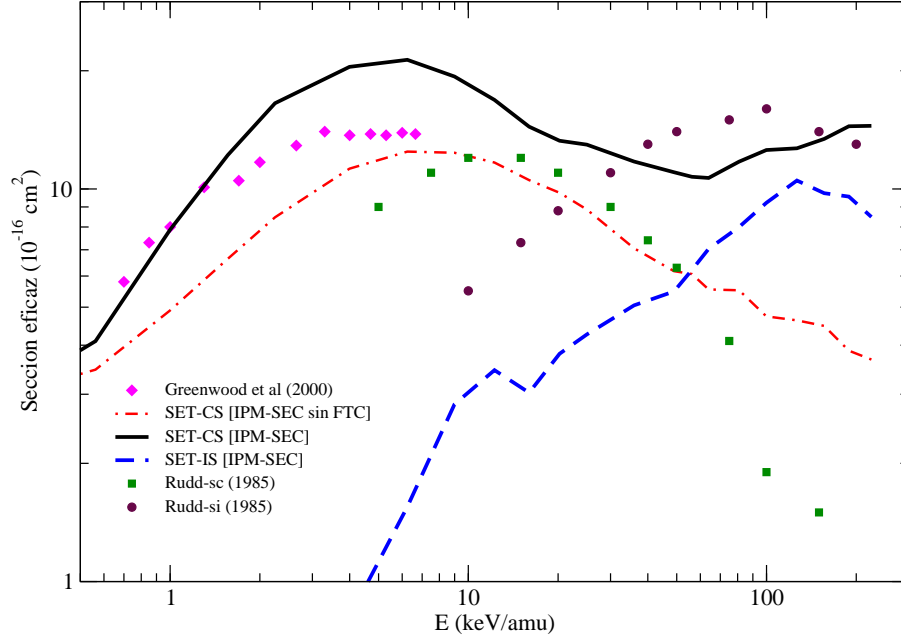


Figura 5.13: Comparación de las secciones eficaces IPM-SEC de captura e ionización simple totales calculadas para el sistema $\text{H}_2\text{O} + \text{He}^{2+}$ con diversos datos experimentales.

Rudd et al. [57]. Los resultados mantienen un buen acuerdo para energías por debajo de los 2 keV/amu, pero sobreestiman la sección eficaz de captura simple para energías intermedias. Este resultado es especialmente sorprendente si se compara con los cálculos para el sistema $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$, donde el cálculo subestimaba los valores experimentales en la región de energías más bajas, mientras que ajusta correctamente en la región de energías intermedias. También es destacable la subestimación en el valor de la sección eficaz de ionización simple comparada con la experimental, notando que el máximo de ionización simple coincide aproximadamente en un valor de $E \simeq 100$ keV/amu para ambos casos.

El mecanismo responsable de la sobrevaloración de la sección eficaz de captura y la infravaloración de la sección de ionización simple parece ser la no inclusión de canales de doble transición (doble captura, captura e ionización), especialmente a energías por encima de 1 keV, y que el método considera como captura simple.

Finalmente, resulta interesante la aparición también en este sistema del ‘efecto de onda plana virtual’, detallado en el apéndice D, que provoca que la sección eficaz de captura calculada sin incluir un FTC se ajuste bien a los

resultados experimentales en la región de energía situadas entre los 10 y los 80 keV/amu.

5.2. Resultados para el sistema CO + C²⁺

En la figura 5.14 puede observarse la sección eficaz total calculada con el método IPM-SEC para el sistema CO + C²⁺. Este sistema de colisión ha sido poco estudiado hasta ahora, y la literatura al respecto es muy escasa. No hay ningún tipo de experimento o medición que haga referencia a este sistema, aunque sí existe un grupo de cálculos relacionados.

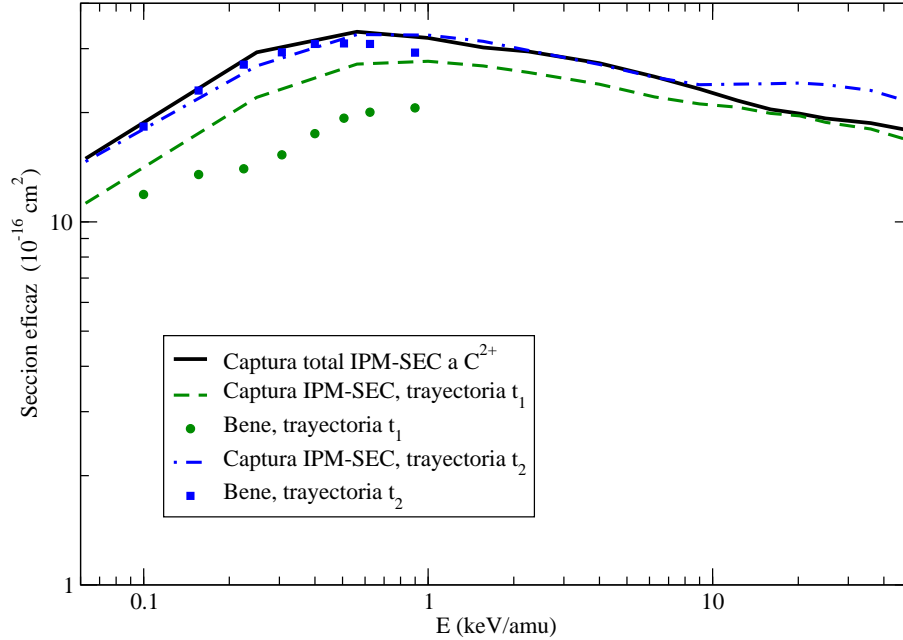


Figura 5.14: Secciones eficaces de captura simple totales y parciales calculadas para el sistema CO+C²⁺, comparación con las secciones eficaces parciales calculadas por Bene et al. [51]

En la figura 5.14 se comparan las secciones eficaces parciales calculadas para las trayectorias t_1 y t_2 mediante nuestro método IPM-SEC con los cálculos *ab-initio* realizados para el mismo tipo de trayectorias en este sistema por Bene et al. [51] utilizando el paquete de programas MOLPRO [52]. Es de reseñar la buena coincidencia a bajas energías en las secciones eficaces de

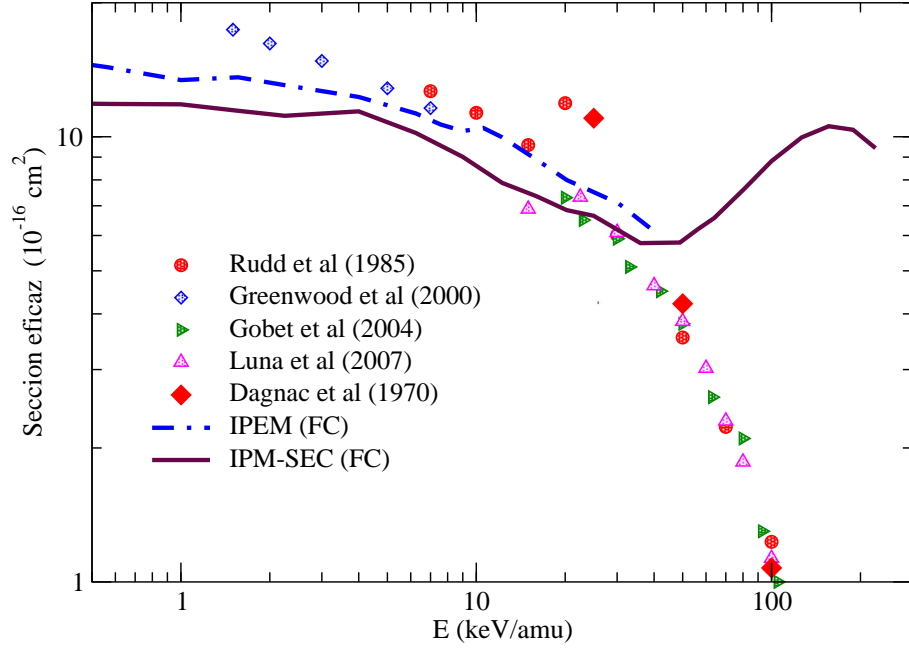


Figura 5.15: Comparación entre las secciones eficaces totales IPM con las IPM-SEC y con diversos datos experimentales para el sistema $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$.

captura simple para la trayectoria t_2 y que, aunque para la trayectoria t_1 la coincidencia no sea tan buena, sí siguen manteniéndose dentro del mismo orden de magnitud. En esta figura se muestran las secciones eficaces hasta un energía de tan sólo 50 keV, ya que no tenemos más datos con los que comparar y a partir de 50 keV, la inclusión del FTC comienza a producir su distorsión habitual a altas energías.

5.3. Resultados con el método IPM

Pararelamamente al método IPM-SEC se ha desarrollado el método IPM, en la figura 5.15 puede observarse la sección eficaz total de captura obtenida mediante este método.

Es notable el buen acuerdo que muestra este método con los resultados experimentales en el rango de energías entre los 2keV/amu y los 30 keV/amu, mejorando el ajuste del método IPM-SEC, especialmente en la región de energías más bajas para la aproximación FC.

Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo se han implementado dos nuevos métodos de cálculo para su empleo en colisiones con moléculas no lineales, basados en el uso de pseudopotenciales multicéntricos, que permiten realizar cálculos dinámicos en periodos de tiempo aceptables y con una precisión adecuada. Estos métodos permiten el cálculo de energías, acoplamientos dinámicos, solapamientos, y secciones eficaces de captura, excitación e ionización que mantienen un buen acuerdo con los resultados experimentales en el rango de energías de colisión situado entre 1 keV/uma y 50 keV/uma.

Los nuevos métodos han sido probados, comparando sus resultados de forma satisfactoria con los obtenidos mediante un método *ab initio* MRCI bien conocido, realizado mediante el programa MELD. También ha sido testeado de forma interna, probando su consistencia al no mostrar energías con valores extraños, no calcular acoplamientos dinámicos con singularidades no físicas o valores desorbitados y que respetan las simetrías del sistema o al mantener la unitariedad de los solapamientos que la requerían durante las colisiones.

Se han desarrollado e implementado las aproximaciones y herramientas necesarias para mejorar las capacidades de los nuevos métodos, tales como las múltiples trayectorias de colisión, el método del Factor de Traslación Común, la aproximación súbita y los cálculos sobre configuraciones de doble transición.

En esta tesis se han realizado cálculos estructurales y dinámicos para tres sistemas colisionantes:

- $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$. Este sistema ha sido el estudiado en mayor profundidad durante este trabajo debido a la existencia de numerosos cálculos *ab initio* y resultados experimentales con los que comparar. Además, pese a ser más complejo que otros sistemas estudiados previamente en nuestro grupo, permite el desarrollo de las nuevas técnicas implementadas.

- $\text{H}_2\text{O} + \text{He}^{2+}$. Este sistema ha sido estudiado debido a que, pese a tener un notable parecido con el sistema anterior, introduce nuevos grados de complejidad que deben ser estudiados. Las dobles transiciones juegan un papel importante en la dinámica de este sistema, y al estudiarlo pudimos ver algunas limitaciones del método que deben ser superadas. También se eligió por existir una numerosa bibliografía de cálculos y resultados experimentales con los que comparar nuestros cálculos.
- $\text{CO} + \text{C}^{2+}$. Este es un sistema del que se conoce poco, aunque están comenzando a surgir estudios relacionados con él. Se escogió por esto y por que, pese a incluir una molécula diatómica, su tratamiento dista de ser trivial, con dos átomos multielectrónicos distintos en el blanco y un proyectil no completamente ionizado.

La comparación de las secciones eficaces calculadas para los tres sistemas estudiados con datos experimentales o con otros cálculos ha resultado siempre satisfactoria, comparando bien en los tres casos, y demostrando que los métodos IPEM e IPM-SEC permiten el cálculo de secciones eficaces teóricas satisfactorias dentro del rango de energías de colisión estudiado, sin necesidad de emplear grandes recursos.

Apéndice A

Bases GTOs empleadas en los cálculos electrónicos

Como ya se comentó en 3.1.1, la base de funciones gaussianas cartesianas utilizada para el cálculo de los orbitales moleculares tiene la forma:

$$\varphi_{lmn\alpha}(x, y, z) = N_{lmn\alpha} x^l y^m z^n e^{\alpha(x^2+y^2+z^2)} \quad (\text{A.1})$$

con factores de normalización

$$N_{lmn\alpha} = \left[\frac{2^{2(l+m+n)+3/2} \alpha^{l+m+n+3/2}}{(2l-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!\pi^{3/2}} \right]^{1/2} \quad (\text{A.2})$$

donde las funciones se han centrado en cada núcleo del sistema y x, y, z son las coordenadas espaciales relativas a dicho núcleo.

En los cálculos hemos definido funciones gaussianas contraídas $\hat{\varphi}_i$ combinadas con las de su misma simetría

$$\tilde{\varphi}_i = \sum_{j=1} c_{ij} \varphi_j \quad (\text{A.3})$$

que son las empleadas para el cálculo RHF-SCF.

En las siguientes tablas se indican los exponentes y los coeficientes de contracción, que son los mismos para todas las componentes.

A.1. Coeficientes empleados para los cálculos MRCI

Hidrógeno (para el protón proyectil y los dos nucleos de hidrógeno moleculares)

Exponentes de las gaussianas

S		P	
1s	33.8650	1p	0.75
2s	5.09479	2p	0.50
3s	1.15879	3p	0.20
4s	0.32548	4p	0.05
5s	0.10274	5p	0.02
6s	0.03274		
7s	0.01		

Coefficientes de contracción.

S							
	1s	2s	3s	4s	5s	6s	7s
1	0.01124	0.07704	0.39788	0.58455	0.05019	0.00278	0.0
2	-0.00211	-0.01568	-0.08546	-0.35611	-0.38863	-0.32361	0.0
3	-0.00456	-0.03305	-0.20692	-0.58643	0.72578	0.59272	0.0
4	0.00283	0.02130	0.12792	0.69025	0.31264	-1.04163	0.0
5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0

P					
	1p	2p	3p	4p	5p
1	0.18145	-0.06444	0.68320	0.41345	-0.07349
2	-0.01557	0.02262	-0.15563	-0.75477	-0.19355
3	0.13579	-0.54677	0.58137	-0.24222	-0.88402

Oxígeno (se trata de una base construida por Widmark et al. [27])

Exponentes de las gaussianas

S		P		D	
1s	105374.95000000	1p	200.00000000	1d	3.7500000
2s	15679.24000000	2p	46.53336700	2d	1.3125000
3s	3534.54470000	3p	14.62180900	3d	0.4593750
4s	987.36516000	4p	5.31306400	4d	0.1607810
5s	315.97875000	5p	2.10252500		
6s	111.65428000	6p	0.85022300		
7s	42.69945100	7p	0.33759700		
8s	17.39559600	8p	0.12889200		
9s	7.43830900	9p	0.04511200		
10s	3.22286200				
11s	1.25387700				
12s	0.49515500				
13s	0.19166500				
14s	0.06708300				

Coeficientes de contracción.

S					
	1s	2s	3s	4s	5s
1	0.00004590	0.00036070	0.00191980	0.00820670	0.02972570
2	-0.00001050	-0.00008250	-0.00044120	-0.00188640	-0.00695400
3	0.00000900	0.00007050	0.00037570	0.00161460	0.00593400
4	-0.00001090	-0.00008220	-0.00046750	-0.00184650	-0.00755850

S					
	6s	7s	8s	9s	10s
1	0.09045580	0.21740540	0.36876570	0.33727980	0.09675050
2	-0.02172080	-0.05685130	-0.11396350	-0.16202010	-0.03338000
3	0.01878660	0.04946830	0.10303990	0.16205860	0.00093670
4	-0.02108680	-0.06675110	-0.10936730	-0.27314310	0.20971370

S				
	11s	12s	13s	14s
1	0.00256740	0.00137460	-0.00014100	0.00006830
2	0.36550680	0.55200310	0.22363930	0.00657450
3	-0.82242510	-0.10179020	0.42539390	0.68770280
4	1.20348070	-0.67746940	-1.42988400	1.48910680

Coeficientes de contracción.

P					
	1p	2p	3p	4p	5p
1	0.00089330	0.00736900	0.03493920	0.11529850	0.25832310
2	-0.00083840	-0.00684910	-0.03285050	-0.11000600	-0.31352630
3	0.00126180	0.01116280	0.05183160	0.19788450	0.57076520

P				
	6p	7p	8p	9p
1	0.36962310	0.32387890	0.14679890	0.03361270
2	-0.31960110	0.22172430	0.56226160	0.30132510
3	-0.17892910	-0.89820770	0.26666430	0.62589940

Coeficientes de contracción.

D				
	1d	2d	3d	4d
1	0.12849340	0.52118840	0.43457840	0.14574090
2	-0.21820550	-0.48176950	0.13575950	0.82977340

A.2. Coeficientes empleados para los cálculos IPEM e IPM-SEC

Hidrógeno (para el protón proyectil)

Exponentes de las gaussianas

S		P	
1s	33.8650	1p	0.75
2s	5.09479	2p	0.50
3s	1.15879	3p	0.20
4s	0.32548	4p	0.05
5s	0.10274	5p	0.02
6s	0.03274		
7s	0.01		

Coeficientes de contracción.

S							
	1s	2s	3s	4s	5s	6s	7s
1	0.01124	0.07704	0.39788	0.58455	0.05019	0.00278	0.0
2	-0.00211	-0.01568	-0.08546	-0.35611	-0.38863	-0.32361	0.0
3	-0.00456	-0.03305	-0.20692	-0.58643	0.72578	0.59272	0.0
4	0.00283	0.02130	0.12792	0.69025	0.31264	-1.04163	0.0
5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0

Coeficientes de contracción.

P					
	1p	2p	3p	4p	5p
1	0.18145	-0.06444	0.68320	0.41345	-0.07349
2	-0.01557	0.02262	-0.15563	-0.75477	-0.19355
3	0.13579	-0.54677	0.58137	-0.24222	-0.88402

Helio proyectil

Exponentes de las gaussianas

S		P		D	
1s	1149.2705000	1p	12.9675000	1d	9.6900000
2s	172.0445700	2p	4.5500000	2d	3.4000000
3s	39.0804650	3p	1.5925000	3d	1.3600000
4s	11.0361730	4p	0.5573750	4d	0.5440000
5s	3.5641520	5p	0.1950810	5d	0.1908770
6s	1.2404430	6p	0.0684490		
7s	0.4473160	7p	0.0240170		
8s	0.1642060				
9s	0.0574720				
10s	0.0201660				
11s	0.0070760				

Coefficientes de contracción.

S				
	1s	2s	3s	4s
1	0.00042	0.00330	0.01703	0.06826
2	-0.00015	-0.00116	-0.00620	-0.02471
3	-0.00008	-0.00061	-0.00349	-0.01275
4	-0.00005	-0.00035	-0.00221	-0.00723
5	-0.00015	-0.00083	-0.00717	-0.01405
6	0.00018	0.00419	0.00068	0.12510
7	0.00125	-0.00288	0.08533	-0.21741

S				
	5s	6s	7s	8s
1	0.21040	0.44774	0.36888	0.02710
2	-0.08775	-0.22286	-0.33379	0.54479
3	-0.05173	-0.11780	-0.25951	0.64890
4	-0.03383	-0.06462	-0.19843	0.57592
5	-0.12077	-0.08237	-0.97873	3.45308
6	-0.10987	2.17815	-4.47657	4.04130
7	2.53328	-4.14761	3.40769	-2.03019

S			
	9s	10s	11s
1	0.00327	-0.00201	0.00065
2	0.73952	-0.05203	0.01852
3	0.71740	-1.51728	0.02747
4	0.32257	-2.06935	1.93963
5	-4.45664	3.22838	-1.19937
6	-2.39573	1.13859	-0.34364
7	1.03749	-0.47678	0.14300

Coeficientes de contracción.

P				
	1p	2p	3p	4p
1	0.00165	0.00744	0.04480	0.20788
2	0.00111	0.00378	0.03014	0.12730
3	0.00245	0.00099	0.06051	0.12700
4	-0.00672	0.07042	-0.10390	1.68829

P			
	5p	6p	7p
1	0.56713	0.34031	-0.00972
2	0.45656	-0.20631	-0.89282
3	0.99026	-2.03702	1.30937
4	-2.22585	1.40057	-0.48847

Coeficientes de contracción.

D					
	1d	2d	3d	4d	5d
1	0.00205	-0.01324	0.05806	-0.09208	1.01307
2	0.01302	-0.08360	0.27065	-1.49431	0.84870
3	0.01162	-0.07582	0.22114	-1.32210	0.75602

Hidrógeno (En H₂O, se trata de una base desarrollada por Widmark et al. [27])

S		P	
1s	188.614450	1p	2.305000
2s	28.276596	2p	0.806750
3s	6.424830	3p	0.282362
4s	1.815041	4p	0.098827
5s	0.591063		
6s	0.212149		
7s	0.079891		
8s	0.027962		

Coefficientes de contracción.

S				
	1s	2s	3s	4s
1	0.00096390	0.00749200	0.03759540	0.14339500
2	-0.00131190	-0.01034510	-0.05049530	-0.20738550
3	0.00242240	0.02033820	0.08963940	0.44229070

S				
	5s	6s	7s	8s
1	0.34863630	0.43829740	0.16510660	0.02102290
2	-0.43508850	-0.02472970	0.32252600	0.70727540
3	0.57571440	-0.98028900	-0.67215380	1.14176850

P				
	1p	2p	3p	4p
1	0.11279020	0.41850750	0.47000770	0.18262600
2	-0.21086880	-0.59437960	0.08968890	0.86116340

Oxígeno (en H₂O y CO)

Exponentes de las gaussianas

S		P		D		F	
1s	105374.95000000	1p	1100.00000000	1d	10.7500000	1f	2.35000000
2s	15679.24000000	2p	200.00000000	2d	3.7500000	2f	0.94000000
3s	3534.54470000	3p	46.53336700	3d	1.3125000	3f	0.37600000
4s	987.36516000	4p	14.62180900	4d	0.4593750		
5s	315.97875000	5p	5.31306400	5d	0.1607810		
6s	111.65428000	6p	2.10252500	6d	0.0795951		
7s	42.69945100	7p	0.85022300	7d	0.0298388		
8s	17.39559600	8p	0.33759700	8d	0.0111861		
9s	7.43830900	9p	0.12889200				
10s	3.22286200	10p	0.04511200				
11s	1.25387700	11p	0.01479080				
12s	0.49515500	12p	0.00455102				
13s	0.19166500						
14s	0.06708300						
15s	0.02096340						
16s	0.00598955						

Coefficientes de contracción.

S					
	1s	2s	3s	4s	5s
1	0.00004590	0.00036070	0.00191980	0.00820670	0.02972570
2	-0.00001050	-0.00008250	-0.00044120	-0.00188640	-0.00695400
3	0.00000900	0.00007050	0.00037570	0.00161460	0.00593400
4	-0.00001090	-0.00008220	-0.00046750	-0.00184650	-0.00755850
5	0.00000	0.00002	0.00010	0.00058	0.00149
6	0.00000	-0.00002	-0.00006	-0.00040	-0.00085
7	0.00001	0.00007	0.00027	0.00186	0.00358

S					
	6s	7s	8s	9s	10s
1	0.09045580	0.21740540	0.36876570	0.33727980	0.09675050
2	-0.02172080	-0.05685130	-0.11396350	-0.16202010	-0.03338000
3	0.01878660	0.04946830	0.10303990	0.16205860	0.00093670
4	-0.02108680	-0.06675110	-0.10936730	-0.27314310	0.20971370
5	0.00736	0.01047	0.05089	0.00800	0.12425
6	-0.00523	-0.00513	-0.03853	0.00984	-0.11933
7	0.02445	0.01948	0.18510	-0.07687	0.63005

S						
	11s	12s	13s	14s	15s	16s
1	0.00256740	0.00137460	-0.00014100	0.00006830	0.0	0.0
2	0.36550680	0.55200310	0.22363930	0.00657450	0.0	0.0
3	-0.82242510	-0.10179020	0.42539390	0.68770280	0.0	0.0
4	1.20348070	-0.67746940	-1.42988400	1.48910680	0.0	0.0
5	-0.79242	0.81473	0.56619	-2.21476	2.15484	-0.28273
6	0.65345	-0.94200	0.39995	0.67379	-1.76262	1.70691
7	-3.38398	5.82859	-5.46709	3.51317	-1.82788	0.66799

Coeficientes de contracción.

P						
	1p	2p	3p	4p	5p	6p
1	0.00000000	0.00089330	0.00736900	0.03493920	0.11529850	0.25832310
2	0.00000000	-0.00083840	-0.00684910	-0.03285050	-0.11000600	-0.31352630
3	0.00000000	0.00126180	0.01116280	0.05183160	0.19788450	0.57076520
4	-0.00002	-0.00041	-0.00336	-0.01815	-0.06335	-0.19502
5	-0.00001	-0.00024	-0.00169	-0.01067	-0.03134	-0.12084
6	0.00000	-0.00009	-0.00051	-0.00410	-0.00903	-0.04911

P						
	7p	8p	9p	10p	11p	12p
1	0.36962310	0.32387890	0.14679890	0.03361270	0.00000000	0.00000000
2	-0.31960110	0.22172430	0.56226160	0.30132510	0.00000000	0.00000000
3	-0.17892910	-0.89820770	0.26666430	0.62589940	0.00000000	0.00000000
4	-0.01048	1.13991	-2.00992	1.46572	0.12202	-0.02298
5	0.04323	0.60026	-1.39929	1.96640	-1.74843	0.18666
6	0.04048	0.16179	-0.46252	0.83740	-1.35805	1.47413

Coeficientes de contracción.

D				
	1d	2d	3d	4d
1	0.00	0.12849340	0.52118840	0.43457840
2	0.00	-0.21820550	-0.48176950	0.13575950
3	0.00458	0.02167	0.21297	0.30331
4	-0.00366	-0.01485	-0.16790	-0.17962
5	0.00199	0.00636	0.08876	0.05896

D				
	5d	6d	7d	8d
1	0.14574090	0.0	0.0	0.0
2	0.82977340	0.0	0.0	0.0
3	-1.28302	1.10462	0.39101	-0.06717
4	1.15542	-1.85113	1.43140	0.02452
5	-0.56103	1.13626	-1.66425	1.56299

Coeficientes de contracción.

F			
	1f	2f	3f
1	0.36341110	0.56215550	0.26352790
2	-0.88354060	0.22624080	0.67223250

Carbono (en CO y C²⁺)

Exponentes de las gaussianas

S		P		D		F	
1s	50557.5010000	1p	83.3331550	1d	1.9000000	1f	1.2500000
2s	7524.7856000	2p	19.5576110	2d	0.6650000	2f	0.5000000
3s	1694.3276000	3p	6.0803650	3d	0.2327500	3f	0.2000000
4s	472.8227900	4p	2.1793170	4d	0.0814630		
5s	151.7107500	5p	0.8651500				
6s	53.9187460	6p	0.3619440				
7s	20.6593110	7p	0.1547400				
8s	8.3839760	8p	0.0654290				
9s	3.5770150	9p	0.0229000				
10s	1.5471180						
11s	0.6130130						
12s	0.2460680						
13s	0.0990870						
14s	0.0346800						

Coefficientes de contracción.

S					
	1s	2s	3s	4s	5s
1	0.0000553	0.0004343	0.0023159	0.0098729	0.0352195
2	-0.0000120	-0.0000940	-0.0005028	-0.0021476	-0.0077942
3	0.0000119	0.0000927	0.0004989	0.0021180	0.0077784
4	-0.0000156	-0.0001140	-0.0006731	-0.0025323	-0.0109003
5	0.0000174	0.0001232	0.0007634	0.0027003	0.0126780

S					
	6s	7s	8s	9s	10s
1	0.1041938	0.2412741	0.3840174	0.3082371	0.0683055
2	-0.0237634	-0.0600235	-0.1153985	-0.1539009	-0.014594
3	0.0236328	0.0616306	0.1189680	0.1880621	-0.0540304
4	-0.0277807	-0.0958713	-0.1247806	-0.3932460	0.6796004
5	0.0302866	0.1201464	0.1242773	0.5530431	-1.6604970

S				
	11s	12s	13s	14s
1	0.0007782	0.0009905	-0.0000893	0.0000471
2	0.3895849	0.5397291	0.1884060	0.0258575
3	-0.9814137	-0.1096758	0.8847356	0.2964983
4	1.1978690	-1.8979520	-0.0044614	1.0142148
5	0.2197707	2.6568329	-3.5965560	1.8521129

Coeficientes de contracción.

P					
	1p	2p	3p	4p	5p
1	0.0012241	0.0094389	0.0417744	0.1318330	0.2789119
2	-0.0011444	-0.0089796	-0.0378456	-0.1292708	-0.3784022
3	0.0014669	0.0144553	0.0466373	0.2366537	0.6088734
4	-0.0037213	-0.0379844	-0.1698042	-0.8114152	0.2421730

P				
	6p	7p	8p	9p
1	0.3668663	0.2790591	0.1380481	0.0341950
2	-0.2692137	0.2917542	0.5436698	0.2628308
3	-0.3917793	-0.8700229	0.4200505	0.5799497
4	1.3030673	-1.2001420	-0.0905452	0.5698009

Coeficientes de contracción.

D				
	1d	2d	3d	4d
1	0.0987312	0.4529661	0.4362457	0.2719250
2	-0.1455013	-0.5076809	-0.1015630	0.9251922
3	0.5637683	0.4312592	-1.2779980	0.8354205

Coeficientes de contracción.

F			
	1f	2f	3f
1	0.3113650	0.5159673	0.3774231
2	-0.5041380	-0.4373719	1.0147246

Apéndice B

Cálculo de los parámetros para un potencial modelo: ajustes de estados por energías de ionización

B.1. Parámetros para el sistema H_3O^+ : aproximaciones Súbita y Frank-Condon.

En el estado electrónico fundamental de la molécula de agua, los cinco primeros orbitales moleculares se encuentran doblemente ocupados. En este trabajo, se han impedido las transiciones desde el más profundo de estos orbitales suponiendo que, a las velocidades tratadas, ninguno de sus dos electrones se va a ver arrancado del orbital para dar lugar a un estado de excitación, ionización o de captura, por lo que no se ha ajustado su energía. Si se han ajustado, sin embargo, las energías de los 4 orbitales de valencia de la molécula ($2a_1$, $1b_2$, $3a_1$ y $1b_1$), cuyos electrones pueden saltar al protón, al continuo, o a un orbital de agua de mayor energía. Se han empleado las energías de ionización SCF de cada uno de estos orbitales para ajustar los parámetros del potencial modelo.

Los valores de Z , N_c , y los obtenidos para α , ξ_j , d_{jl} y n_j para los orbitales ocupados de tipo s ($L=0$), vienen dados en el cuadro (B.1); el cuadro (B.2) expone los mismos datos para los orbitales de tipo p del oxígeno ($L=1$).

	O	H
N_c	7.162	0.919
Z	8	1
α	1.48	0.665
ξ_1 ($n_1 = 2$ / $n_1 = 1$)	0.570463 / 0.570463	0.666721 / 0.666721
ξ_2 ($n_2 = 2$ / $n_2 = 1$)	1.385104 / 1.385104	1.618821 / 1.618821
ξ_3 ($n_3 = 2$ / $n_3 = 1$)	3.566839 / 3.566839	4.168694 / 4.168694
ξ_4 ($n_4 = 2$ / $n_4 = 1$)	10.383022 / 10.383022	12.135015 / 12.135015
ξ_5 ($n_5 = 2$ / $n_5 = 1$)	37.113436 / 37.113436	43.375820 / 43.375820
ξ_6 ($n_6 = 2$ / $n_6 = 1$)	202.419250 / 202.419250	236.574727 / 236.574727
d_1 ($n_1 = 2$ / $n_1 = 1$)	-0.224943 / -0.151988	-0.243181 / -0.151988
d_2 ($n_2 = 2$ / $n_2 = 1$)	-1.398176 / -0.944714	-1.511542 / -0.944714
d_3 ($n_3 = 2$ / $n_3 = 1$)	-2.528821 / -1.708663	-2.733861 / -1.708663
d_4 ($n_4 = 2$ / $n_4 = 1$)	-2.563210 / -1.731899	-2.771038 / -1.731899
d_5 ($n_5 = 2$ / $n_5 = 1$)	-1.951552 / -1.318617	-2.109786 / -1.318617
d_6 ($n_6 = 2$ / $n_6 = 1$)	-1.293000 / -0.873649	-1.397838 / -0.873649

Cuadro B.1: Coeficientes N_c , Z, α , ξ_j , d_{jl} y n_j que representan los orbitales s ocupados del oxígeno y los hidrógenos de la molécula.

O	
N_c	7.162
Z	8
α	1.48
ξ_1 ($n_1 = 2$ / $n_1 = 1$)	0.115172 / 0.115172
ξ_2 ($n_2 = 2$ / $n_2 = 1$)	0.279642 / 0.279642
ξ_3 ($n_3 = 2$ / $n_3 = 1$)	0.720117 / 0.720117
ξ_4 ($n_4 = 2$ / $n_4 = 1$)	2.096253 / 2.096253
ξ_5 ($n_5 = 2$ / $n_5 = 1$)	7.492919 / 7.492919
ξ_6 ($n_6 = 2$ / $n_6 = 1$)	40.866898 / 40.866898
d_1 ($n_1 = 2$ / $n_1 = 1$)	-0.012969 / -0.019503
d_2 ($n_2 = 2$ / $n_2 = 1$)	-0.080613 / -0.121222
d_3 ($n_3 = 2$ / $n_3 = 1$)	-0.145801 / -0.219249
d_4 ($n_4 = 2$ / $n_4 = 1$)	-0.147783 / -0.222230
d_5 ($n_5 = 2$ / $n_5 = 1$)	-0.112518 / -0.169200
d_6 ($n_6 = 2$ / $n_6 = 1$)	-0.074549 / -0.112103

Cuadro B.2: Coeficientes N_c , Z, α , ξ_j , d_{jl} y n_j empleados para representar los orbitales p ocupados del oxígeno (L=1).

B.2. Parámetros para el sistema CO

	O	C
N_c	7.162	0.919
Z	8	1
α	1.48	0.665
ξ_1 ($n_1 = 2$ / $n_1 = 1$)	0.570463 / 0.570463	0.786731 / 0.786731
ξ_2 ($n_2 = 2$ / $n_2 = 1$)	1.385104 / 1.385104	1.258821 / 1.258821
ξ_3 ($n_3 = 2$ / $n_3 = 1$)	3.566839 / 3.566839	4.088694 / 4.088694
ξ_4 ($n_4 = 2$ / $n_4 = 1$)	10.383022 / 10.383022	10.255015 / 10.255015
ξ_5 ($n_5 = 2$ / $n_5 = 1$)	37.113436 / 37.113436	43.375820 / 43.375820
ξ_6 ($n_6 = 2$ / $n_6 = 1$)	202.419250 / 202.419250	236.574727 / 236.574727
d_1 ($n_1 = 2$ / $n_1 = 1$)	-0.224943 / -0.151988	-0.243181 / -0.151988
d_2 ($n_2 = 2$ / $n_2 = 1$)	-1.398176 / -0.944714	-1.511542 / -0.944714
d_3 ($n_3 = 2$ / $n_3 = 1$)	-2.528821 / -1.708663	-2.733861 / -1.708663
d_4 ($n_4 = 2$ / $n_4 = 1$)	-2.563210 / -1.731899	-2.771038 / -1.731899
d_5 ($n_5 = 2$ / $n_5 = 1$)	-1.951552 / -1.318617	-2.109786 / -1.318617
d_6 ($n_6 = 2$ / $n_6 = 1$)	-1.293000 / -0.873649	-1.397838 / -0.873649

Cuadro B.3: Coeficientes N_c , Z , α , ξ_j , d_{jl} y n_j que representan los orbitales s ocupados del oxígeno y los hidrógenos de la molécula.

O	
N_c	7.162
Z	8
α	1.48
ξ_1 ($n_1 = 2$ / $n_1 = 1$)	0.115172 / 0.115172
ξ_2 ($n_2 = 2$ / $n_2 = 1$)	0.279642 / 0.279642
ξ_3 ($n_3 = 2$ / $n_3 = 1$)	0.720117 / 0.720117
ξ_4 ($n_4 = 2$ / $n_4 = 1$)	2.096253 / 2.096253
ξ_5 ($n_5 = 2$ / $n_5 = 1$)	7.492919 / 7.492919
ξ_6 ($n_6 = 2$ / $n_6 = 1$)	40.866898 / 40.866898
d_1 ($n_1 = 2$ / $n_1 = 1$)	-0.012969 / -0.019503
d_2 ($n_2 = 2$ / $n_2 = 1$)	-0.080613 / -0.121222
d_3 ($n_3 = 2$ / $n_3 = 1$)	-0.145801 / -0.219249
d_4 ($n_4 = 2$ / $n_4 = 1$)	-0.147783 / -0.222230
d_5 ($n_5 = 2$ / $n_5 = 1$)	-0.112518 / -0.169200
d_6 ($n_6 = 2$ / $n_6 = 1$)	-0.074549 / -0.112103

Cuadro B.4: Coeficientes N_c , Z , α , ξ_j , d_{jl} y n_j empleados para representar los orbitales p ocupados del oxígeno (L=1).

Apéndice C

Correcciones del factor de traslación común en el sistema de referencia laboratorio

Al incluir un factor de traslación común,

$$\Psi^{FTC} = e^{iU(\vec{r},t)}\Psi = D\Psi \quad (C.1)$$

estamos modificando los acoplamientos dinámicos del sistema para incorporar al electrón el movimiento de arrastre de los núcleos a los que se halla ligado. Al aplicar el hamiltoniano electrónico (2.12) sobre la función de onda modificada por este factor, obtenemos [20]:

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi_i^{FTC} \left| H_{elec} - i \frac{\partial}{\partial t} \right| \Psi_j^{FTC} \right\rangle &= \epsilon_j \delta_{ij} + \left\langle \Psi_i \left| -i \frac{\partial}{\partial t} \right| \Psi_j \right\rangle + \\ &+ \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} i \sum_{l=1}^N \nabla_l^2 U - i \sum_{l=1}^N \vec{\nabla}_l U \vec{\nabla}_l \right| \Psi_j \right\rangle + \\ &+ \left\langle \Psi_i \left| \frac{\partial U}{\partial t} - \frac{1}{2} \sum_{l=1}^N (\vec{\nabla}_l U)^2 \right| \Psi_j \right\rangle \end{aligned} \quad (C.2)$$

donde los dos últimos términos indican las correcciones debidas al factor de traslación a orden v y v^2 , respectivamente.

Introduciendo U y f de las ecuaciones (2.26) y (2.28) que tienen en cuenta el sistema de referencia escogido, obtenemos:

$$\nabla_l^2 U = 2 \left[\frac{gv^2 t}{R} - \frac{g^2 v^4 t^3}{2 R^2} - \frac{g^2 v^2 b^2 t}{2 R^2} \right] \quad (\text{C.3})$$

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_l U \vec{\nabla}_l = 2 \left[\frac{gv^2 t}{R} - \frac{g^2 v^4 t^3}{2 R^2} \right] (z \partial_z) - 2 \left[\frac{g^2 v^2 b^2 t}{2 R^2} \right] (x \partial_x) + \\ + \left[\frac{gbv}{R} - \frac{g^2 b v^3 t^2}{R^2} \right] (x \partial_z + z \partial_x) \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \gamma_1 z^2 + \gamma_2 x^2 + \gamma_3 xz \quad (\text{C.5})$$

donde

$$\gamma_1 = \frac{\dot{g} v^2 t}{R} \left[1 - \frac{g v^2 t^2}{R} \right] + \frac{g v^2}{R} \left[1 - \frac{v^2 t^2}{R^2} - \frac{3 v^2 t^2}{2 R} \right] \quad (\text{C.6})$$

$$\gamma_2 = \frac{g \dot{g} b^2 v^2 t}{R^2} + \frac{g^2 v^2}{R^2} \left[\frac{v^2 t^2}{R^2} - \frac{1}{2} \right] \quad (\text{C.7})$$

$$\gamma_3 = \frac{\dot{g} b v}{R} \left[1 - \frac{2 g v^2 t^2}{R} \right] + \frac{g b v^3 t}{R^2} \left[\frac{2 g v^2 t^2}{R^2} - \frac{1}{R} - 1 \right] \quad (\text{C.8})$$

con

$$\dot{g} = \frac{dg}{dt} = v \left(\frac{vt(\beta^2 - R^2)}{R(R^2 + \beta^2)} \right) \quad (\text{C.9})$$

Apéndice D

Cálculos sin FTC. La onda plana inducida

Durante la realización de este trabajo se decidió emplear un FTC a fin de simular el efecto de arrastre que tienen los núcleos sobre los electrones ligados a ellos. En algunos cálculos, sin embargo, se decidió no incluir este FTC para realizar algunas comprobaciones. En estos cálculos sin FTC ha aparecido un curioso efecto al que denominamos ‘efecto de onda plana inducida’. Este efecto hace que, sin necesidad de incluir explícitamente una onda plana en el cálculo del sistema, éstos den unos resultados a energías intermedias-altas que muestran un buen acuerdo con los datos experimentales, siendo a estas energías mejor que el obtenido empleando el método FTC.

Este efecto es resultado de la utilización, dentro del método, del conjunto de orbitales ‘congeladosasintóticos’. Basicamente, al emplear los coeficientes de estos orbitales para marcar los orbitales calculados en cada punto de la trayectoria, se genera en el cálculo de acoplamientos un término de tipo ∇_R que cancela el término equivalente que surge de la función de onda de los orbitales en el punto concreto. Este término también aparecería en caso de incluir una onda plana en el sistema para simular el movimiento de arrastre de los electrones, provocando el mismo efecto, es por ello que hemos llamado a este efecto ‘efecto de onda plana inducida’.

Apéndice E

Configuraciones de doble transición

En la mayor parte de esta tesis se ha trabajado con transiciones mo-noelectrónicas utilizando los métodos IPeM e IPM-SEC. El método IPeM permite, mediante un sencillo tratamiento probabilístico, la estimación de secciones de doble transición. No ocurre lo mismo con el método IPM-SEC, donde las distintas probabilidades de transición se obtienen directamente de la resolución de la ecuación dinámica.

En el método IPM-SEC hemos creado, sin embargo, configuraciones que involucran procesos de doble transición electrónica. Para la creación de estas configuraciones, debemos suponer que el proceso transcurre en dos pasos consecutivos, en primer lugar tendríamos una transición simple desde la configuración fundamental

$$\Psi_1 = ||\varphi_1\bar{\varphi}_1\dots\varphi_5\bar{\varphi}_5|| \quad (\text{E.1})$$

hacia una configuración de captura, excitación o ionización simple, cuya función de onda viene dada por un producto antisimetrizado con la forma:

$$\Psi_i = ||\varphi_1\bar{\varphi}_1\dots\varphi_k\bar{\varphi}_l\dots\varphi_5\bar{\varphi}_5|| + ||\varphi_1\bar{\varphi}_1\dots\varphi_l\bar{\varphi}_k\dots\varphi_5\bar{\varphi}_5|| \quad (\text{E.2})$$

a partir de esta configuración, se permite una segunda transición electrónica, aunque en este caso aplicamos algunas reglas:

- Al no poder simular el efecto de apantallamiento que crea un electrón capturado por el proyectil, no incluiremos configuraciones de doble captura, o de captura e ionización cuando el orbital que describe el electrón ionizado está espacialmente situado en el proyectil.

- Hemos anulado la posibilidad de dobles transiciones desde el orbital de valencia $2a_1$, a la vista de que su contribución es pequeña ya para transiciones simples (ver figuras 5.3a 5.6). También hemos supuesto que el segundo electrón saltará desde el mismo orbital de valencia desde el cual ha saltado el primero.

La función de onda antisimetrizada para una configuración donde dos electrones del orbital k saltan a unos orbitales l, m de captura, excitación o ionización viene dada por la expresión:

$$\Psi_i = ||\varphi_1\bar{\varphi}_1\cdots\varphi_{k-1}\bar{\varphi}_{k-1}\cdots\varphi_m\bar{\varphi}_l\cdots\varphi_{k+1}\bar{\varphi}_{k+1}\cdots\varphi_5\bar{\varphi}_5|| + \\ ||\varphi_1\bar{\varphi}_1\cdots\varphi_{k-1}\bar{\varphi}_{k-1}\cdots\varphi_l\bar{\varphi}_m\cdots\varphi_{k+1}\bar{\varphi}_{k+1}\cdots\varphi_5\bar{\varphi}_5|| \quad (\text{E.3})$$

Bibliografía

- [1] R. K. Janev, *Atomic and Plasma-Material Interaction Data for Fusion*, 9:1 (2001).
- [2] R. K. Janev, J. G. Wang, y T. Kato, *Atomic and Plasma-Material Interaction Data for Fusion*, 10:129 (2002).
- [3] L. Wilets y S. J. Wallace, *Phys. Rev. A*, 169, 84 (1968).
- [4] A. Macías y A. Riera, *Phys. Rep.*, 90, 299 (1982).
- [5] L. F. Errea, Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, Diciembre 1981.
- [6] C. J. Joachin. *Quantum collision Theory* (North Holland Publishing Company, Amsterdam), 1975.
- [7] D. R. Bates, H. S. W. Massey y A. C. Steward, *Proc. Roy. Soc. London A*, 216, 453 (1953)
- [8] A. Riera, *Molecular Physics*, 88, 1, 199-212 (1996)
- [9] L. F. Errea, J. D. Gorfinkiel, A. Macías, L. Méndez and A. Riera *J. Phys. B*, 30, 3855 (1997)
- [10] L. F. Errea, A. Macías, L. Méndez, I. Rabadán y A. Riera, *J. Phys. B*, 33, L615 (2000)
- [11] L. F. Errea, J. D. Gorfinkiel, C. Harel, H. Jouin, A. Macías, L. Méndez, B. Pons, A. Riera, *Phys. Scr.*, T 62, 33 (1996).
- [12] A. Rojas, Tesina de licenciatura. Universidad Autónoma de Madrid, 1999.
- [13] J. F. Castillo, L.F. Errea, A. Macías, L. Méndez, A. Riera, *J. Chem. Phys*, 103, 2113 (1995).

- [14] QCPE programa n° 580, Indiana University.
- [15] MOTECC. *Modern Techniques in Computational Chemistry*. Ed. Clementi E., ESCOM Publisher Leiden B. V., 1990.
- [16] W. H. Press, S. A. Teulosky, W. T. Vetterlin y B. P. Flannery. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, 1992.
- [17] C. E. Fröberg. *Introduction to Numerical Analysis*. Addison-Wesley Publishing Company, 1970.
- [18] A. Macías y A. Riera, *Phys. Rep.*, 81:299 (1982).
- [19] N. C. Deb y D. S. F. Crothers, *J. Phys. B:At. Mol. Opt. Phys.* 23:L799 (1990).
- [20] L. F. Errea, C. Harel, H. Jouin, L. Méndez, B. Pons and A. Riera, *J. Phys B: At. Mol. Opt. Phys.*, 27:3603 (1994).
- [21] B. Herrero, Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, Noviembre 1991.
- [22] L. F. Errea, A. Macías, L. Méndez, I. Rabadán, A. Riera, P. Sanz, *Int. J. Quantum Chem.* 86 (2): 182-189 (2002).
- [23] D. Elizaga, L. F. Errea, J. D. Gorfinkiel, C. Illescas, L. Méndez, A. Macías, A. Riera, A. Rojas, O. J. Kroneisen, T. Kirchner, H. J. Ludde, A. Henne, R. M. Dreizler, *J Phys B:At. Mol. Opt. Phys* 32 (4): 857-875 (1999).
- [24] L. F. Errea, J. D. Gorfinkiel, C. Harel, H. Jouin, A. Macías, L. Méndez, B. Pons, A. Riera, *J. Phys. B:At. Mol. Opt. Phys.* 33 (16): 3107-3122 (2000).
- [25] L. F. Errea, J. D. Gorfinkiel, A. Macías, L. Méndez, A. Riera, *J. Phys B* 30, 3855.
- [26] C. Gaussorges, R. D. Piacentini, A. Salin, *Comp. Phys. Comm.*, 10, 233 (1975).
- [27] P. O. Widmark, P. A. Malmqvist, B. Roos, *Theor. Chim. Acta*, 77, 291 (1990).
- [28] W. L. Wiese, J. R. Fuhr, T. M. Deters, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph No. 7* (1996).

- [29] H. J. Lüdde, R. M. Dreizler, *J. Phys. B*, 10, 861 (1977).
- [30] B. H. Brandsen, M. R. C. McDowell, *Charge exchange and the theory of ion-atom collisions*. Oxford, Clarendon, 1992.
- [31] J. Díez Gorfinkiel, Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, Diciembre 1999.
- [32] E. C. Montenegro, W. E. Meyerhof, J. H. McGuire *Adv. At. Mol. & Opt. Phys.* 34, 249 (1994)
- [33] P. Sanz Mercado, Tesina de licenciatura. Universidad Autónoma de Madrid, 2000.
- [34] J. F. Castillo, L. F. Errea, A. Macias, L. Mendez, A. Riera, *J. Chem. Phys.* 103, 2113 (1995).
- [35] P. M. Morse, *Phys. Rev.*, 34, 57-64 (1929).
- [36] M. E. Rudd, T. V. Goffe, R. D. Dubois, L. H. Toburen, *Phys. Rev. A* 31, 492 (1985)
- [37] J. B. Greenwood, A. Chutjian, S. J. Smith, *Astrophys. J* 529, 605 (2000).
- [38] F. Gobet, S. Eden, B. Coupier, J. Tabet, B. Farizon, M. J. Gaillard, M. Carré, S. Ouaskit, T. D. Märk, P. Scheier, *Phys. Rev. A* 70, 062716 (2004).
- [39] H. Luna, A. L. F. de Barros, J. A. Wyer, S. W. J. Scully, J. Lecointre, P. M. Y. Garcia, G. M. Sigaud, A. C. F. Santos, V. Senthil, M. B. Shah, C. J. Latimer, E. C. Montenegro, *Phys. Rev. A* 75, 042711 (2007).
- [40] D. S. F. Crothers, R. McCarroll, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 20, 2835 (1987)
- [41] K. M. Dunseath, D. S. F. Crothers, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 24, 5003 (1991)
- [42] J. Stoer, R. Bulirsch. *Introduction to Numerical Analysis.*, New York, Springer-Verlag, (1980).
- [43] W. L. Wiese, J. R. Fuhr, T. M. Deters, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph No. 7 (1996)
- [44] S. Mada, K. N. Hda, M. Kimura, L. Pichl, H.-P. Liebermann, Y. Li, R. J. Buenker. *Phys. Rev. A* 75, 022706 (2007)

- [45] C. Müller, Spherical Harmonics, (1966) Springer, Lecture Notes in Mathematics, Vol. 17
- [46] R. Courant, D. Hilbert (1953), *Methods of Mathematical Physics, Volume 1*, New York: Interscience Publisher, Inc .
- [47] G. B. Arfken and H. J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, 6th edition (Harcourt: San Diego, 2005).
- [48] R. G. Newton, *Scattering Theory of Waves and Particles*, McGraw Hill, 1966.
- [49] M. Abramowitz, I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, New York: Dover, (1965).
- [50] E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross *Molecular vibrations*, McGraw-Hill (1955).
- [51] E. Bene, P. Martinez, G. J. Halsáz, Á. Vibók, M. C. Bacchus-Montabonel *Phys. Rev. A* 80, 012711 (2009).
- [52] D. Young, *Computational Chemistry*, Wiley-Interscience, 2001. Appendix A. A.2.6 pg 338, MOLPRO.
- [53] R. Cabrera-Trujillo, E. Deumens, Y. Öhrn, O. Quinet, J. R. Sabin, N. Stlterfoht *Phys. Rev. A* 75, 052702 (2007).
- [54] B. D. Michael, P.D O'Neill, *Science* 287, 1603 (2000).
- [55] M. Spotheim-Murinzot, M. Bergusova, M. Charlier, *Actual. Chim.* 11-11, 97 (2003).
- [56] D. Eisenberg, W. Kauzmann, *The structure and properties of water*, Oxford university Press, London (1969).
- [57] M. E. Rudd, T. Goffe, A. Itoh *Phys. Rev. A*, 32, 2128 (1985).

Agradecimientos:

Al universo, por todo lo que ha hecho, y por todo lo que no ha hecho.